

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e
Ingeniería Química



PROYECTO FIN DE CARRERA

Ingeniería Industrial

ESTUDIO DEL SISTEMA:



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS CONDUCTORES IÓNICOS DE LITIO CON ESTRUCTURA TIPO GRANATE PARA SU UTILIZACIÓN COMO ELECTROLITOS EN BATERÍAS DE ESTADO SÓLIDO

Autor: Roberto Barroso San Frutos

Tutor: Esteban Climent-Pascual

Director: Alejandro Várez Álvarez

Octubre 2014

RESUMEN

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Proyecto Final de Carrera

Roberto Barroso San Frutos: *Preparación y caracterización de nuevos conductores iónicos de litio con estructura tipo granate para su utilización como electrolitos en baterías de estado sólido*

Proyecto, 78 páginas

Octubre 2014

La gran demanda de baterías ha sido muy estudiada en los últimos años. Por ello las baterías más comunes usan un electrolito líquido, sin embargo, la posibilidad de explotar, orientó el desarrollo hacia los electrolitos sólidos. Se desarrolló la estructura “perovskita”, pero presenta un problema de reducción por lo que los granates han cobrado importancia ya que no presentan este problema. A este grupo pertenece nuestro sistema.

El sistema es $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, donde la sustitución parcial ha sido de $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ y 2 . Caracterizado por la adición del catión Li^+ para mantener la electro-neutralidad, aumentando así el número de portadores. Se estableció el ratio de solubilidad en $x = 2$.

Se realizó un análisis mediante rayos x, consiguiendo identificar la simetría de los compuestos siendo esta cúbica con grupo espacial Ia-3d (#230) para los compuestos de $X = 0, 0.5, 1$ y 1.5 y tetragonal con $\text{I4}_1/\text{acd}$ (#142) para el compuesto $x = 2$. Se aprecia un distanciamiento de las distancias interatómicas debido a que el radio del Sr^{2+} es mayor que el del La^{3+} , lo que incrementa los parámetros de red así como el volumen de la celda unidad.

Mediante microscopía electrónica de barrido se obtuvo información de la fase obtenida y de la superficie. Se realizó un análisis composicional en la superficie de cada compuesto para contrastarla con la evolución teórica.

Por último se realizó el estudio de la propiedad de conductividad a diferentes temperaturas. En la que se procedió a un análisis individual de cada compuesto y una breve comparación al final de la energía de activación.

Los resultados obtenidos mostraron que al ir incrementando la cantidad de Sr se obtienen mejores conductividades. Se debe a que la conducción en $x > 1$ está gobernada por “bulk”, lo que implica una reducción en la energía de activación.

ABSTRACT

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Proyecto Final de Carrera

Roberto Barroso San Frutos: *Preparación y caracterización de nuevos conductores iónicos de litio con estructura tipo granate para su utilización como electrolitos en baterías de estado sólido*

Proyecto, 78 páginas

Octubre 2014

The fast growth of lithium batteries demand has required a large investment and a deep research during the past few years. It is known that the most common battery works by a liquid electrolyte; however, this presents the possibility of blowing up. As a consequence, there is a trend to produce solid electrolytes. The best solid electrolyte is the “perovskita” type, which has a reduction problem. Finally, the garnet-type has been another way to solve this problem. Our system belongs to this type.

The system is $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, where the partial substitution has been $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ and 2. It is characterized by adding a Li^+ cation in order to keep the electro-neutrality, therefore incrementing the number of carriers. The maximum solubility was set at $x = 2$.

Firstly, an X-Ray analysis was done in order to identify the symmetry of the compounds. For $x = 0, 0.5, 1$ y 1.5 , the obtained symmetry was cubic with a space group Ia-3d (#230). However, for $x = 2$, the symmetry was tetragonal with I41/acd (#142). It appreciated longer interatomic distances because the Sr^{2+} radius is longer than La^{3+} one. That’s why lattice parameters increased as well as the unit cell volume.

Secondly, information about the phase and the surface was obtained by scanning electron microscopy. To complete the information about the system, a compositional analysis was performed to compare the real evolution with the theoretical one.

Finally, a conductivity analysis showed how the system behaved at different temperatures. This analysis was done sample by sample and all the samples were compared by activation energy.

All the obtained results have shown that by increasing the quantity of Sr, the conductivity measurements are improved. The conduction at $x > 1$ samples is directed by “bulk” so that activation energy can be reduced.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer este proyecto a todas esas personas que han estado conmigo a lo largo de mi vida. Tanto a las que se quedaron por el camino, como por aquellas otras que siguen presentes, porque gracias a todos ellos, soy quien soy actualmente.

Agradecérselo a mi madre y a mi padre porque siempre han estado cerca de mí, apoyándome y animándome en todas las cosas que he querido hacer, tanto en los buenos como en los malos momentos y, especialmente, durante estos últimos años. Gracias a ellos he aprendido que con constancia y tesón se puede lograr todo en esta vida.

A mis abuelos que también han estado presentes y me han animado, al igual que mis padres, a luchar por mis sueños y sé que estarán orgullosos. Y a mi primo, que me sirvió como ejemplo durante los años de carrera.

A mis tutores, Alejandro y Esteban, con los cuales he estado colaborando a lo largo de dos buenos años, mientras estaba estudiando en la Universidad Carlos III de Madrid. Gracias por haberme dedicado tantas extensas clases de materiales, como pequeños comentarios, que me han hecho saber lo que sé. Ellos me han guiado, dedicándome su tiempo, y su esfuerzo, para poder hacer posible este proyecto.

A todos mis amigos, tanto aquellos que conocí durante la carrera, con los que he pasado grandes momentos, tanto dentro como fuera de la universidad. Momentos que siempre guardaré; así como a aquellos que han compartido conmigo el último año en Finlandia, un año, de hecho, que será imposible borrar de mis recuerdos.

Y, por supuesto, a todos aquellos que simplemente entraron en mi vida y siguen ahí.

De todo corazón, gracias.

“Se puede matar al soñador, pero no al sueño”.

Ralph David Abernathy

CONTENIDO

Índice de figuras.....	viii
Índice de Tablas	xi
1 Introducción a las baterías ion-Li	13
1.1 Generación de energía.....	13
1.2 Almacenamiento de energía.....	14
1.3 Baterías Ion-Li	17
1.4 Granates	20
2 Parte Teórica	24
2.1 Conformado	24
2.2 Técnicas de caracterización	29
2.2.1 Difracción de rayos x.....	29
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido	35
2.2.3 Conductividad.....	40
3 Objetivos	45
4 Parte Experimental.....	46
4.1 Material	46
4.2 Elementos y/o máquinas empleados	46
4.3 Preparación de las muestras	49
5 Resultados y discusión	51
5.1 Difracción de rayos X	51
5.2 Microscopía electrónica de barrido.....	57
5.3 Conductividad	65
6 Conclusiones	75
7 Bibliografía	77

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1.- GRUPO DE EÓLICAS.....	13
FIGURA 1.2.- ESQUEMA DE UN VOLANTE DE INERCIA	15
FIGURA 1.3.- ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE UN SUPERCONDENSADOR.....	15
FIGURA 1.4.- ESQUEMA DE UNA BATERÍA PLOMO-ÁCIDO	16
FIGURA 1.5.- ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE LA BATERÍA DE ION-LITIO.....	17
FIGURA 1.6.- MICHAEL STANLEY WHITTINGHAM.....	17
FIGURA 1.7.- AKIRA YOSHINO.....	18
FIGURA 1.8.- GRÁFICA DONDE SE REPRESENTAN VARIOS COMPUESTOS BASADOS EN UNA ESTRUCTURA GRANATE. CUSSEN E., J. MATER. CHEM., 2010, 20, 5167	21
FIGURA 1.9.- ESTRUCTURA DE UN GRANATE CON SUS GRUPOS REPETITIVOS.....	22
FIGURA 1.10.- SUBCATEGORÍA DE GRANATES CÚBICOS Y TETRAGONALES (10)	23
FIGURA 2.1.- ESQUEMA GENERAL DEL MÉTODO CERÁMICO.....	24
FIGURA 2.2.- EVOLUCIÓN DEL POLVO EN UNA COMPACTACIÓN UNIAxIAL.....	25
FIGURA 2.3.- ESQUEMA DE LA DIRECCIÓN DE LA FUERZA EJERCIDA.....	26
FIGURA 2.4.- REPRESENTACIÓN DE LAS ETAPAS DE LA SINTERIZACIÓN EN LA SECCIÓN DE ALAMBRES DE ORO....	26
FIGURA 2.5.- ESQUEMA DE UN TUBO DE RAYOS X BASADO EN UN CÁTODO INCANDESCENTE.....	30
FIGURA 2.6.- TRANSICIONES ELECTRÓNICAS PERMITIDAS QUE DAN LUGAR A LAS LÍNEAS MÁS INTENSAS DEL ESPECTRO DE RAYOS X	31
FIGURA 2.7.- ARRIBA PRESENTAMOS LA LEY DE BRAGG, Y ABAJO LA EXPRESIÓN GEOMÉTRICA DEL CÁLCULO DE DISTANCIA INTERPLANAR.....	32
FIGURA 2.8.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR LOS PLANOS DE UN CRISTAL	32
FIGURA 2.9.- DIFRACTOGRAMA DE UNA MUESTRA DE ÓXIDO DE ALUMINIO	32
FIGURA 2.10.- ECUACIÓN DEL RESIDUO (S_y).....	33
FIGURA 2.11.- ECUACIÓN DEL RESIDUO DE PATRÓN PESADO (R_{wp}).....	33
FIGURA 2.12.- ECUACIÓN DE PERFECCIONAMIENTO DEL RESIDUO DE MÍNIMO CUADRADOS (R_p)	34
FIGURA 2.13.- ECUACIÓN DEL RESIDUO DEL FACTOR CRISTALOGRAFICO ESTRUCTURAL (R_F)	34
FIGURA 2.14.- ECUACIÓN DEL RESIDUO DEL FACTOR DE BRAGG (R_B).....	34
FIGURA 2.15.- ECUACIÓN DEL VALOR ESPERADO (R_{exp}).....	34
FIGURA 2.16.- ECUACIÓN DEL AJUSTE DE BONDAD (χ^2).....	35
FIGURA 2.17.- ESQUEMA DE SEM	35
FIGURA 2.18.- A LA IZQUIERDA IMAGEN OBTENIDA POR BSE Y A LA DERECHA LA MISMA IMAGEN CON SE (39) ...	37
FIGURA 2.19.- PRODUCCIÓN DEL ESPECTRO CARACTERÍSTICO DE RAYOS X	38
FIGURA 2.20.- ESQUEMA DE UN PROCEDIMIENTO DE “SPUTTERING” (27).....	39
FIGURA 2.21.- EQUIPO DE RECUBRIMIENTO POR EVAPORADO DE CARBONO.....	39
FIGURA 2.22.- REPRESENTACIÓN DE DOS ECUACIONES BÁSICAS EN LA CONDUCTIVIDAD.....	40
FIGURA 2.23.- REPRESENTACIÓN DEL MOVIMIENTO IÓNICO Y FÓRMULA BÁSICA DE LA CONDUCTIVIDAD.....	41
FIGURA 2.24.- GRÁFICA DE LA CONDUCTIVIDAD FRENTE A LA TEMPERATURA PARA HALLAR LA E_a (28)	41
FIGURA 2.25.- ECUACIÓN PARA OBTENER LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	42
FIGURA 2.26.- ANÁLISIS DEL CIRCUITO. A LA IZQUIERDA SE PUEDE OBSERVAR EL DIAGRAMA DE NYQUIST Y A LA DERECHA EL CIRCUITO EQUIVALENTE.....	43
FIGURA 2.27.- SIMPLIFICACIÓN EN UN CIRCUITO INCLUYENDO EL CONDENSADOR C_e. EN EL DIAGRAMA DE NYQUIST PODEMOS OBSERVAR COMO LA FRECUENCIA ES CRECIENTE HACIA LA IZQUIERDA	43
FIGURA 2.28.- REPRESENTACIÓN EN UN CIRCUITO EQUIVALENTE DE UNA CERÁMICA CON RESISTENCIA BULK, GRAIN BOUNDARY E IMPEDANCIA DE WARBURG.....	43

FIGURA 2.29.- CÁLCULO DE LA PARÁMETROS DEL CIRCUITO PARTIENDO DE UNA GRÁFICA Z''/Z' (DIAGRAMA DE NYQUIST).....	44
FIGURA 4.1.- CRISOLES DE ALÚMINA.....	47
FIGURA 4.2.- CRISOL DE PORCELANA.....	47
FIGURA 4.3.- PRENSA ISOSTÁTICA (CIP)	47
FIGURA 4.4.- DIFRACTOR DE RAYOS X (DRX). PHILIPS. X'PERT.....	47
FIGURA 4.5.- MORTERO DE ÁGATA.....	47
FIGURA 4.6.- PRENSA UNIAXIAL SPECAC.....	47
FIGURA 4.7.- TROQUEL.....	47
FIGURA 4.8.- HORNO C.H.E.S.A. UTILIZADO PARA DESECAR EL La_2O_3	48
FIGURA 4.9.- BÁSCULA.....	48
FIGURA 4.10.- EQUIPO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (SEM)	48
FIGURA 4.11.- MUFLA CARBOLITE.....	48
FIGURA 4.12.- DESECADORES.....	48
FIGURA 4.13.- SOLARTRON 1260A IMPEDANCE GAIN-PHASE ANALYZER.....	48
FIGURA 5.1.- (A) DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE LA SERIE $Li_{5+x}La_{3-x}Sr_xNb_2O_{12}$ CON $0 \leq x \leq 2$. (B) AMPLIACIÓN DE LA ZONA SITUADA ENTRE 15° Y 30° EN 2θ	51
FIGURA 5.2.- PERFILES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO EXPERIMENTAL (CÍRCULOS ABIERTOS), CALCULADO (LÍNEA NEGRA) Y DIFERENCIA (LÍNEA AZUL) PARA $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ A 300 K. LAS LÍNEAS VERTICALES INDICAN LAS REFLEXIONES PERMITIDAS EN EL GRUPO ESPACIAL Ia3d	52
FIGURA 5.3.- PERFILES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO EXPERIMENTAL (CÍRCULOS ABIERTOS), CALCULADO (LÍNEA NEGRA) Y DIFERENCIA (LÍNEA AZUL) PARA $Li_6La_2SrNb_2O_{12}$ Y $Li_7LaSr_2Nb_2O_{12}$ A 300 K. LAS LÍNEAS VERTICALES INDICAN LAS REFLEXIONES PERMITIDAS EN LOS GRUPOS ESPACIAL Ia3d (A) Y I41/acd (B).....	53
FIGURA 5.4.- VARIACIÓN EN FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA, VOLUMEN, DISTANCIAS DE ENLACE (DNb-O, dLa, Sr-O), Y PARÁMETROS TÉRMICOS ISOTRÓPICOS. LAS LÍNEAS SON ÚNICAMENTE GUÍA PARA EL OJO	55
FIGURA 5.5.- ESTRUCTURA CRISTALINA CORRESPONDIENTE AL GRANATE CÚBICO $Li_{5+x}La_{3-x}Sr_xNb_2O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$). SE INDICAN LOS POLIEDROS DE COORDINACIÓN CORRESPONDIENTES A LANTANO (ESTRONCIO), Y NIOBIO. LAS ESFERAS PARCIALMENTE COLOREADAS REPRESENTAN LOS SITIOS TETRAÉDRICOS Y OCTAÉDRICOS CORRESPONDIENTES AL LITIO. ÑA COLORACIÓN PARCIAL EN ROJO INDICA LA OCUPACIÓN PROMEDIO DEL SITIO	55
FIGURA 5.6.- LAS FIGURAS MOSTRADAS SON LOS COMPUESTOS DE TODO EL SISTEMA, TENEMOS UNA IMAGEN COMPUESTA POR SE (IZQUIERDA) Y BSE (DERECHA).....	59
FIGURA 5.7.- REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE GRANO EQUIAXIAL EN LA MUESTRA $Li_7Sr_2LaNb_2O_{12}$ A 5000 AUMENTOS EN SE	60
FIGURA 5.8.- AMPLIACIÓN DE LA MUESTRA $Li_{5.5}La_{2.5}Sr_{0.5}Nb_2O_{12}$ REALIZADA A 1000 AUMENTOS (IZQUIERDA) Y 5000 (DERECHA) DETALLANDO SU ESTRUCTURA MORFOLÓGICA	61
FIGURA 5.9.- TABLAS RESULTANTES DEL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS MEDIANTE RAYOS X EN SEM. (*) MEDIDO EN % ATÓMICO	62
FIGURA 5.10.- GRÁFICA DE LA RELACIÓN DE Nb CON La Y Sr TOMADAS DE LAS MUESTRAS EN PUNTOS ALEATORIOS Y CALCULADAS POSTERIORMENTE EN LAS TABLAS DE LA FIGURA 5.9.....	63
FIGURA 5.11.- ANÁLISIS SEM Y EDS DE LOS TRES TIPOS DE SUPERFICIES HALLADAS EN LA MICROESTRUCTURA DEL COMPUESTO $Li_7LaSr_2Nb_2O_{12}$	64
FIGURA 5.12.- SE PUEDE OBSERVAR LAS IMPUREZAS DEL COMPUESTO $Li_8Sr_3Nb_2O_{12}$, Y UN MICROANÁLISIS DE RAYOS X A SUS LADOS.....	64
FIGURA 5.13.- REPRESENTACIONES DE LOS DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA COMPLEJA (Z'' VS Z'), CONDUCTIVIDAD FRENTE A FRECUENCIA (Y' VS F) Y CAPACIDAD FRENTE A FRECUENCIA (E' VS F).....	65

FIGURA 5.14.- REPRESENTACIONES DE LOS DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA IMAGINARIA FRENTE A LA FRECUENCIA (Z'' VS F), DEL MÓDULO DE LA IMPEDANCIA FRENTE A LA FRECUENCIA (M'' VS F) Y DEL LOG (Y') FRENTE A $1000/T$	66
FIGURA 5.15.- REPRESENTACIONES DE LOS DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA COMPLEJA (Z'' VS Z'), CONDUCTIVIDAD FRENTE A FRECUENCIA (Y' VS F) Y CAPACIDAD FRENTE A FRECUENCIA (E' VS F)	67
FIGURA 5.16.- REPRESENTACIONES DE LOS DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA IMAGINARIA FRENTE A LA FRECUENCIA (Z'' VS F), DEL MÓDULO DE LA IMPEDANCIA FRENTE A LA FRECUENCIA (M'' VS F) Y DEL LOG (Y') FRENTE A $1000/T$	68
FIGURA 5.17.- REPRESENTACIÓN DEL DIAGRAMA DE IMPEDANCIA COMPLEJA (Z'' VS Z') CON DIFERENTES AMPLIACIONES.....	69
FIGURA 5.18.- REPRESENTACIONES DE LOS DIAGRAMAS DE CONDUCTIVIDAD FRENTE A FRECUENCIA (Y' VS F) Y CAPACIDAD FRENTE A FRECUENCIA (E' VS F)	69
FIGURA 5.19.- REPRESENTACIONES DE LOS DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA IMAGINARIA FRENTE A LA FRECUENCIA (Z'' VS F), DEL MÓDULO DE LA IMPEDANCIA FRENTE A LA FRECUENCIA (M'' VS F) Y DEL LOG (Y') FRENTE A $1000/T$	70
FIGURA 5.20.- REPRESENTACIONES DE LOS DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA COMPLEJA (Z'' VS Z'), CONDUCTIVIDAD FRENTE A FRECUENCIA (Y' VS F) Y CAPACIDAD FRENTE A FRECUENCIA (E' VS F)	71
FIGURA 5.21.- REPRESENTACIONES DE LOS DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA IMAGINARIA FRENTE A LA FRECUENCIA (Z'' VS F), DEL MÓDULO DE LA IMPEDANCIA FRENTE A LA FRECUENCIA (M'' VS F) Y DEL LOG (Y') FRENTE A $1000/T$	71
FIGURA 5.22.- REPRESENTACIONES DE LOS DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA COMPLEJA (Z'' VS Z'), CONDUCTIVIDAD FRENTE A FRECUENCIA (Y' VS F) Y CAPACIDAD FRENTE A FRECUENCIA (E' VS F)	72
FIGURA 5.23.- REPRESENTACIONES DE LOS DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA IMAGINARIA FRENTE A LA FRECUENCIA (Z'' VS F), DEL MÓDULO DE LA IMPEDANCIA FRENTE A LA FRECUENCIA (M'' VS F) Y DEL LOG (Y') FRENTE A $1000/T$	73
FIGURA 5.24.- REPRESENTACIÓN DE LOS VALORES DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN DE LOS COMPUESTOS FRENTE A LA CANTIDAD DE LITIO AÑADIDA	74

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1.- VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LAS BATERÍAS DE IÓN-Li	19
TABLA 1.2.- ALGUNOS EJEMPLOS DE GRANATES CON LAS CONDUCTIVIDADES CORRESPONDIENTES Y A LA TEMPERATURA QUE HAN SIDO TOMADAS LAS MEDIDAS	23
TABLA 2.1.- VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL MÉTODO CERÁMICO.....	29
TABLA 2.2.- TIPOS DE CONDUCTORES (28)	40
TABLA 2.3.- REPRESENTACIÓN DE LOS FENÓMENOS QUE OCURREN BASÁNDOSE EN LA CAPACIDAD	44
TABLA 4.1.- PESOS TOMADOS EN LA BÁSCULA Y SU ERROR MÁXIMO COMETIDO PARA EL LLNO	49
TABLA 5.1.- PARÁMETROS DE CELDA UNIDAD, POSICIONES ATÓMICAS Y PARÁMETROS DE DESPLAZAMIENTO TÉRMICO ISOTRÓPICO ($\times 10^2 \text{ \AA}^2$), OBTENIDOS DEL REFINAMIENTO DE DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO PARA $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$ Y 2), EN SIMETRÍA CÚBICA $Ia\bar{3}d$ Y TETRAGONAL $I41/acd$ A 300 K. ADEMÁS SE INCLUYEN LOS FACTORES DE ACUERDO CORRESPONDIENTES A LOS REFINAMIENTOS	54
TABLA 5.2.- ESTIMACIÓN DE LAS DISTANCIAS DE ENLACE DE LA SERIE $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$ Y 2). d_{Nb} Y $d_{\text{La,Sr}}$ INDICAN LAS DISTANCIAS DE ENLACE Nb-O Y La[Sr]-O, RESPECTIVAMENTE. TAMBIÉN SE INCLUYEN LAS DISTORSIONES DE LOS POLIEDROS DE COORDINACIÓN (δ), DE NIOBIO, LANTANO Y ESTRONCIO	57

1 INTRODUCCIÓN A LAS BATERÍAS ION-LI

Las baterías se están convirtiendo en una necesidad básica para el futuro, ya que nos permiten el almacenamiento de energía eléctrica, a diferencia de otros métodos de acumulación de energía como volantes de inercia, compresión de fluidos, etc. Esta energía se almacenará en baterías de gran capacidad. El problema es que aún esas grandes baterías no se han desarrollado, sin embargo a pequeño nivel están muy desarrolladas sobre todo las baterías denominadas ion-Li para pequeños aparatos eléctricos como móviles, pda's, mp3,...

Otra forma de intentar mejorar las baterías existentes es mejorar la velocidad de carga, es decir, que aunque tengan bajo nivel de capacidad se recarguen muy rápido y un número elevado de veces. Vamos a proceder a situarnos un poco en el panorama actual.

1.1 Generación de energía

Desde el comienzo de la historia todos los seres vivos han estado intentando encontrar nuevas formas de almacenamiento de energía, desde la prehistoria cuando los animales recolectaban alimento para poder sobrevivir a un duro invierno, hasta los grandes embalses que hay en la actualidad que se utilizan para generación de energía hidráulica.



Figura 1.1.- Grupo de eólicas

Todos y cada uno de estos avances ha significado un pequeño paso para el hombre, pues cada uno de esos pequeños pasos se ha ido asentando y han permitido crear la sociedad energética que tenemos actualmente.

Esta sociedad es una sociedad demandante de energía y, cada año que transcurre, la demanda de energía aumenta debido al incremento de la industria y al de la población existente. Es por esta razón que las técnicas de generación de energía han ido mejorando.

Actualmente, la forma de energía más demandada para la subsistencia del ser humano es, básicamente, la energía en forma de electricidad. Esta es generada, fundamentalmente en nuestro país, por grandes centrales térmicas que consumen recursos fósiles como el carbón, el gas o el fuel, y operan desde hace años. A su vez, se ha comprobado que son agresivas con el medio ambiente debido a su alta emisión de CO₂. Esto ha llevado a intentar conseguir energías limpias. Como la energía hidráulica antes mencionada,

fotovoltaica, termo-solar o eólica, últimamente muy desarrollada en nuestro país debido a su gran generación de energía casi sin ningún impacto medioambiental. Sin embargo, estas energías son dependientes de parámetros que solo la naturaleza es capaz de modificar (velocidad del viento, radiación solar, mareas, olas...) y, que habitualmente no atienden a las necesidades puntuales de la industria y sociedad.

En base a ello se han estado planteando nuevos retos para conseguir el aprovechamiento total de la energía que se produce cuando las condiciones medioambientales son favorables.

Por ello el almacenamiento de electricidad se ha convertido en un desarrollo tecnológico importante en respuesta a la necesidad de sincronizar oferta y demanda de un bien que, sin dichos sistemas de acumulación, tendría que ser generada y consumida de forma instantánea. La tecnología (1) implicada es diversa, tanto en la forma de proceder al almacenamiento energético (en forma de energía química, térmica, gravitacional...) como en cuanto a las características del propio sistema de almacenamiento (potencia, energía, peso...).

1.2 Almacenamiento de energía

Existen diferentes tipos de almacenamiento de energía eléctrica, pero la más destacada es el uso de baterías (con distintas configuraciones dependiendo del material que las integra), el almacenamiento mediante aire comprimido, los volantes de inercia, el almacenamiento en superconductores, en condensadores y las centrales hidráulicas de ciclo reversible.

A continuación vamos a ver un poco más en profundidad cada uno de estos sistemas de almacenamiento:

Almacenamiento en aire comprimido:

Esta tecnología se basa en el principio de que las centrales de gas utilizan 2/3 del gas que se utiliza para comprimir el aire para el proceso de combustión. Al tener el aire comprimido previamente (en periodos de coste mínimo de la electricidad), podría hacer que la planta consumiera un 40 % menos de gas natural.

Volantes de inercia:

Este tipo de dispositivo está compuesto por un cilindro rotatorio de masa elevada, confinado mediante levitación magnética dentro de un estator. El volante de inercia opera en vacío para mejorar su eficiencia ya que así reduce la fuerza de rozamiento con el aire y se conecta a un generador para producir electricidad.



Figura 1.2.- Esquema de un volante de inercia

Almacenamiento en superconductores:

En estos dispositivos la energía es almacenada en el campo magnético creado por un flujo de corriente en una bobina superconductora. Los cables de la bobina han de ser enfriados criogénicamente a temperaturas inferiores a la temperatura crítica del material para que este pase al estado superconductor. Una vez que la bobina superconductora se carga, la corriente no decaerá, con lo que la energía quedará almacenada hasta que la bobina sea de nuevo conectada a la red para ser descargada.

Actualmente este método de almacenamiento de energía está descartado.

Almacenamiento en supercondensadores electroquímicos:

Estos supercondensadores son capaces de almacenar energía eléctrica entre los dos condensadores eléctricos en serie que forman mediante iones del electrolito la doble capa eléctrica. La distancia entre tipos de carga es de unos pocos angstroms, siendo la densidad de energía de estos dispositivo miles de veces mayor que la de los condensadores convencionales.

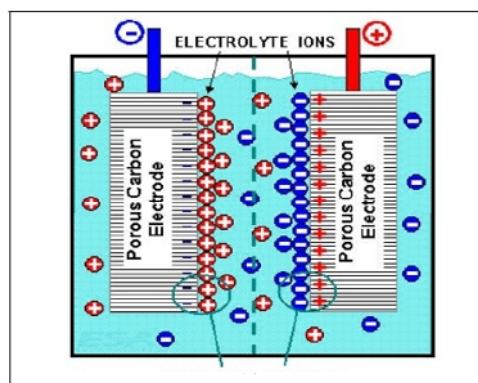


Figura 1.3.- Esquema de funcionamiento de un supercondensador

Centrales hidráulicas de ciclo reversible (2):

Son centrales hidráulicas que tienen dos embalses, un embalse principal y otro menor a una altura inferior. Estas centrales lo que hacen es bombear agua del embalse inferior al superior en las horas donde la demanda de energía es mínima para el aprovechamiento de la energía sobrante, y cuando hay picos máximos en la demanda, el agua del embalse principal es turbinada al embalse inferior para obtener la energía necesaria.

Tecnología de baterías (plomo-ácido, metal-aire, sulfuro de sodio, redox-vanadio, ZnBr, NiMH, ion litio):

Una batería es una unidad que almacena energía eléctrica en forma de energía química y la emite después como corriente continua de forma determinada y controlada. Las baterías funcionan mediante un proceso redox por el cual se produce una pérdida de electrones en el ánodo y una ganancia en el cátodo produciendo una corriente en sentido contrario al flujo de electrones.

Una batería está compuesta por los siguientes elementos:

- Electrodos: pueden estar formados por diferentes elementos o compuestos, siempre y cuando el ánodo tenga un potencial de reducción menor.
- Electrolito: suele ser un ácido diluido, que se encuentra localizado dentro del recinto de la batería y en el que los electrodos se encuentran sumergidos. Es donde se produce el transporte de iones.
- Separador: es un aislante que se colocan entre ambos electrodos para evitar un cortocircuito. Suele estar fabricado de un material poroso y resistente al ácido.

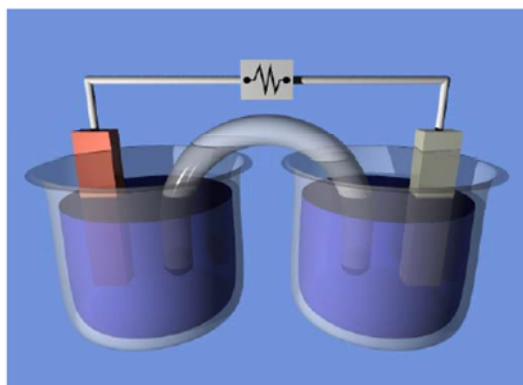


Figura 1.4.- Esquema de una batería plomo-ácido

- Recipiente y tapa: hecho con materiales plásticos resistentes, sirve como carcasa a la batería.

A continuación se van a explicar algunos tipos de baterías que se han empleado a lo largo de la historia:

La tecnología plomo-ácido (3) es una de las más viejas en el mundo de las baterías. De bajo coste y muy popular, ya no es utilizada para la gestión energética debido a su baja durabilidad y su irregular nivel de energía.

Las baterías de metal-aire son las más compactas, las menos caras y las más respetuosas con el medio ambiente, pero la inefectiva recarga (50%) y la imposibilidad de descargar más que unas cientos de veces hace que no sirvan a nivel industrial.

La batería de sulfuro de sodio (4) consiste en un sulfuro líquido en el electrodo positivo y sodio fundido en el electrodo negativo, separados ambos por un electrolito de cerámica de beta-alúmina. Son baterías de alta temperatura, su densidad energética y su eficiencia son altas, aunque costosas e introducen problemas de seguridad.

Las batería redox-vanadio (5) es las más avanzada de las denominadas baterías de flujo (bromuro de zinc, bromuro poli-sulfuro y zinc-cerio) y almacenan energía utilizando pared redox de vanadio (V^{2+}/V^{3+} en la parte negativa y V^{4+}/V^{5+} en la parte positiva) en un electrolito de ácido sulfúrico. La eficiencia es del 85%, aunque la densidad energética es baja. Se pueden recargar casi un número ilimitado de veces y descargar sin generación de residuos.

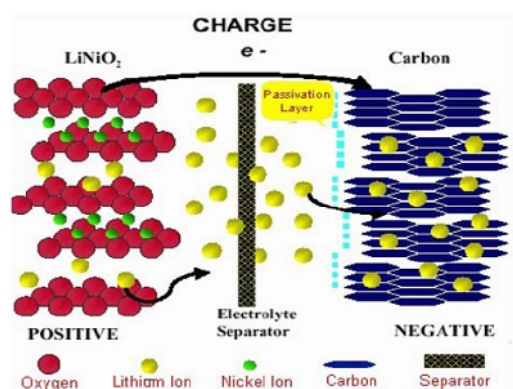


Figura 1.5.- Esquema de funcionamiento de la batería de ion-litio

Las baterías de ZnBr (1), con dos tipos de electrolito circulan en cada uno de los electrodos de carbono, separados por una membrana polimérica microporosa. La eficiencia neta es aproximadamente del 75 %.

La batería de níquel-hidruro (6) utiliza un compuesto de hidrógeno como electrodo negativo y oxihidróxido de níquel como electrodo positivo. Aunque la densidad energética por unidad de volumen es similar a la de ion-Li la auto descarga es mayor.

Las baterías de ión-Li consisten en un cátodo de óxido de metal con litio y un ánodo de grafito. Tienen gran eficiencia y densidad energética, aunque requieran circuitería especial para su carga. Permiten gran número de ciclos dentro de su vida media.

1.3 Baterías Ion-Li

Introducción a las baterías Ion-Li

La batería de iones de litio, también denominada batería Li-Ion, es un dispositivo diseñado para el almacenamiento de energía eléctrica que emplea como electrolito, una sal de litio que aporta los iones necesarios para la reacción electroquímica reversible que tiene lugar entre el cátodo y el ánodo.



Figura 1.6.- Michael Stanley Whittingham

Las baterías de litio fueron propuestas por primera vez por M.S. Whittingham (7), que actualmente está en la Binghamton University. Whittingham utilizó sulfuro de titanio (II) y metal de litio como electrodos.

En 1985, Akira Yoshino ensambló un prototipo de batería usando material carbonoso en el que se podían insertar los iones de litio como un electrodo y óxido de litio cobalto (LiCoO_2) (8), que es estable en el aire, como el otro. Al utilizar materiales sin litio metálico, se incrementó notablemente la seguridad sobre las baterías que utilizaban el litio metal. El uso de óxido de litio cobalto posibilitó que se pudiera alcanzar fácilmente la producción a escala industrial.

Este fue el nacimiento de la actual batería ión-Li.

Las propiedades de las baterías de ión-Li, como la ligereza de sus componentes, su elevada capacidad energética y resistencia a la descarga, junto con la ausencia de efecto memoria o su capacidad para funcionar con un elevado número de ciclos de regeneración, han permitido el diseño de acumuladores livianos, de pequeño tamaño y formas variadas, con un alto rendimiento, especialmente adaptados a las aplicaciones de la industria electrónica de gran consumo



Figura 1.7.- Akira Yoshino

Una vez realizada la breve presentación de las baterías de ión-Li, a continuación profundizaremos más en por qué pueden ser el futuro inminente de las baterías de almacenamiento de energía eléctrica.

Generalidades de las baterías Ion-Li

A continuación vamos a plasmar en una tabla las características e inconvenientes de las baterías de litio frente a otras como las de cadmio-plomo, plomo-ácido, etc...

Las ventajas de las baterías de ión litio están relacionadas con una reducción del peso de los dispositivos por unidad. Estas baterías son más ligeras que sus competidoras de níquel cadmio o de níquel hidruro. Y es que los electrodos de las baterías de ión litio de este metal y de carbono son mucho más ligeros. Contiene una gran cantidad de energía potencial almacenada en sus enlaces atómicos, es decir, mucha cantidad de energía en muy poco espacio.

Pero aún podemos encontrar más ventajas ocultas en esta nueva tecnología ya en uso. Una batería de ión litio puede perder, en el peor de los casos, un 5% de su energía acumulada, ya que no tienen lo que se denomina como efecto memoria.

Otro problema que afecta a las baterías corrientes es que, si no se han descargado completamente, solo podrán recargarse hasta un cierto límite, el cual se irá reduciendo a medida

que se vaya recargando de esta forma. En la práctica, las baterías corrientes hay que descargarlas, las de ión litio no.

Como gran ventaja adicional, podemos decir que las baterías de ión-Li son bastante duraderas a lo largo de su ciclo de vida) ya que no pierden rendimiento alguno en sus períodos de carga.

Pero las baterías de ión-Li también tienen sus inconvenientes. Uno de los factores influyentes que se considera que afectan al rendimiento de las baterías de ión litio es el efecto de las altas temperaturas, que reduce la energía acumulada por la batería. Para reducir estos efectos se ha optado por utilizar aislantes combinando diferentes materiales para evitar el sobrecalentamiento de la batería.

Este sobrecalentamiento, si durase un tiempo excesivo, puede llevar a cabo la explosión de la batería, por lo que se utilizan sistemas de seguimiento de temperatura y nivel de carga para su seguridad, por lo que es realmente complicada que suceda.

A continuación, adjuntamos una tabla con el resumen de las ventajas y los inconvenientes:

<i>Tabla 1.1.- Ventajas e inconvenientes de las baterías de ión-Li</i>	
<i>VENTAJAS</i>	<i>INCONVENIENTES</i>
<i>Mayor capacidad de almacenamiento</i>	<i>Trabajan a temperaturas óptimas entre 15/25 °C</i>
<i>No tienen el efecto memoria¹</i>	<i>Duración inferior</i>
<i>Descarga completa asistida o menor pérdida de carga</i>	<i>Vida inferior (600 recargas o 4 años)</i>
<i>Ligera</i>	<i>Caras</i>
<i>Versatilidad</i>	<i>A elevadas temperaturas pueden explotar</i>

En definitiva, las pilas/baterías de ión-litio tienen más ventajas que inconvenientes por lo que han sido las sustitutas de las de cadmio y plomo, que ya explicamos con anterioridad.

Pero a partir de este punto, se ha empezado a desarrollar otro tipo de baterías basadas en el mismo diseño, solo que sustituyendo el electrolito líquido por uno sólido.

¹ El efecto memoria consiste en la pérdida de capacidad de almacenamiento, ya que si no se recargan cuando se han agotado del todo, pierden parte de esta. Por lo tanto aunque las recargues al máximo nunca consigues llenarlas del todo.

A consecuencia de ello el empleo de granates, se debió principalmente a que las baterías convencionales, específicamente las baterías de litio y de ión litio comerciales empleaban electrolitos líquidos. Pero las inconvenientes de los líquidos, como la posibilidad de una explosión, obligaron a pensar en una solución, y esta fue la creación de baterías totalmente sólidas y para ello debemos contar con electrolitos sólidos.

Para llegar a ese fin, se emprendió la búsqueda de electrolitos sólidos que posean características similares a la de los electrolitos sólidos. Para ello se empezó a desarrollar electrolitos sólidos como es el caso del electrolito fabricado con γ -alúmina o fluoruros basados en LaF_3 , pero por las buenas propiedades eléctricas que ofrecía el litio, se empezaron a desarrollar los electrolitos sólidos basados en este material (9).

Se empezó a trabajar con estructuras tipo perovskita ya que son los mejores conductores sólidos de litio, pero debido al problema porque en un dispositivo tienden a reducirse y provocan un cortocircuito.

A consecuencia de ella otra posible configuración que tenemos en este tipo de cerámicas avanzadas es tipo granate. Este tipo posee unas características particulares que hacen que sean muy buenos y potenciales candidatos a ser tomados en consideración en el futuro como conductores de litio y además se elimina el problema que poseen las perovskitas ya que no se reducen.

1.4 Granates

El primer granate publicado en la bibliografía ha sido el $\text{Li}_5\text{La}_3(\text{Nb/Ta})_2\text{O}_{12}$, (en el cual este proyecto es basado). Además, esta estequiometría podría sustituirse como se ha hecho en muchos casos para mejorar la conductividad de los compuestos finales.

Una de las características principales de los granates y que es una ventaja para su utilización en baterías de ión-Li es que la energía de activación es mejor baja. Cuando decimos baja queremos indicar que es alrededor de 0.5 eV. Alguna otra característica a destacar es la gran estabilidad que le confieren los cationes d0 presentes.

Además cuentan con la facilidad de ser utilizados con Li metal y cátodos convencionales debido a su compatibilidad. Cabe mencionar que la conductividad de “bulk” y borde de grano son comparables (10).

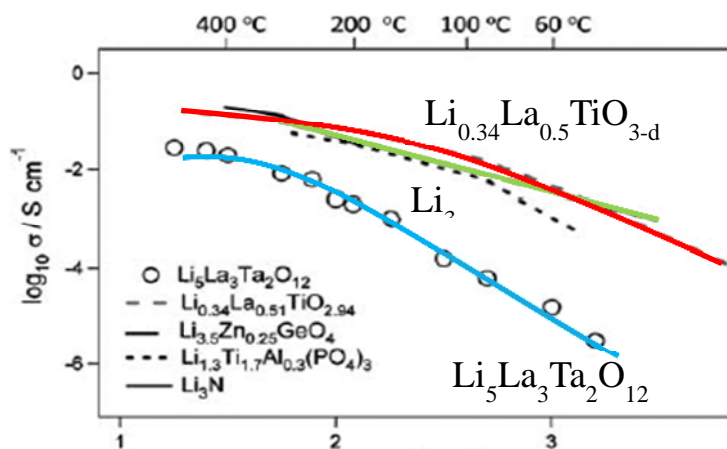


Figura 1.8.- Gráfica donde se representan varios compuestos basados en una estructura granate. Cussen E., J. Mater. Chem., 2010, 20, 5167

Estructura del granate

- Diferencia entre granates conductores y granates no conductores

Como en todas las clases de materiales dependiendo de la configuración y la posición de los átomos, puede aportar ciertas características o no. Por ello, se tiene una categoría donde se encuentran granates conductores y otros que no. Asimismo, se deben evitar configuraciones como las que poseen los siguientes compuestos $\text{Ln}_3\text{M}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ o $\text{La}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$.

A continuación se expondrán compuestos conductores y más características específicas.

- Cómo funciona el litio en los granates:

Este tipo de conductores tiene una estructura $\text{Li}_{3+2}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ta}$, Nb) y poseen la siguiente configuración:

- Li_{3+2} : puede tener una configuración tetraédrica de LiO_4 , al igual que podría contener octaédrica LiO_6 y trigonal prismática LiO_6 .
- La_3 : posee la configuración cúbica LaO_8
- M : tiene una configuración octaédrica MO_6

Sin embargo en granates conductores, se podrían realizar sustituciones lo que llevaría a cabo que el litio podría manifestarse en diferentes porcentajes, vamos a analizar la estructura detalladamente.

En la siguiente composición $\text{Li}_{3+x}\text{Ln}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ tenemos una estructura principal formada por la siguiente composición $\text{Ln}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ acompañada con Li intersticiales. La completa estructura estaría formada por (11):

- 3 tetraédricos
- 6 octaédricos
- 2 trigonales prismáticos

Como puede ser visto en la figura.

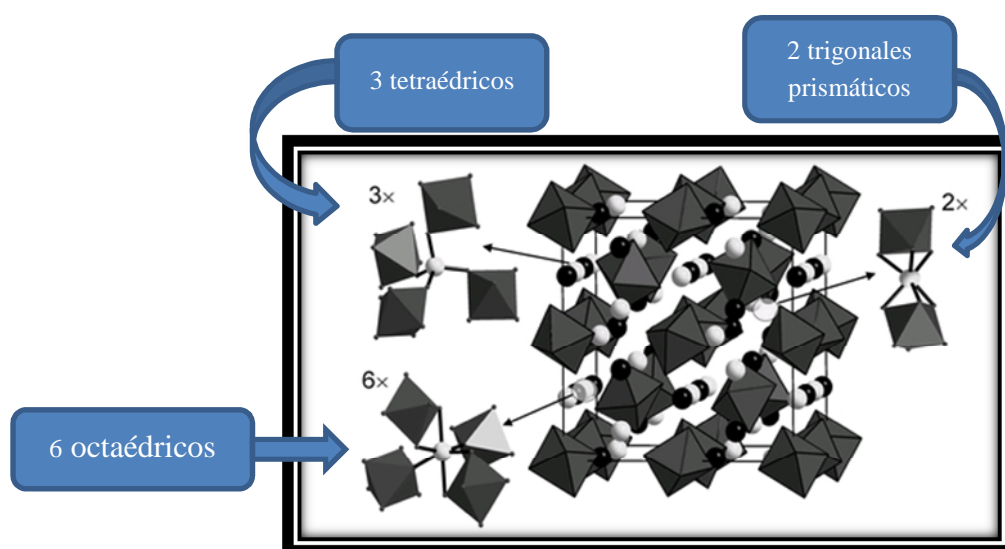
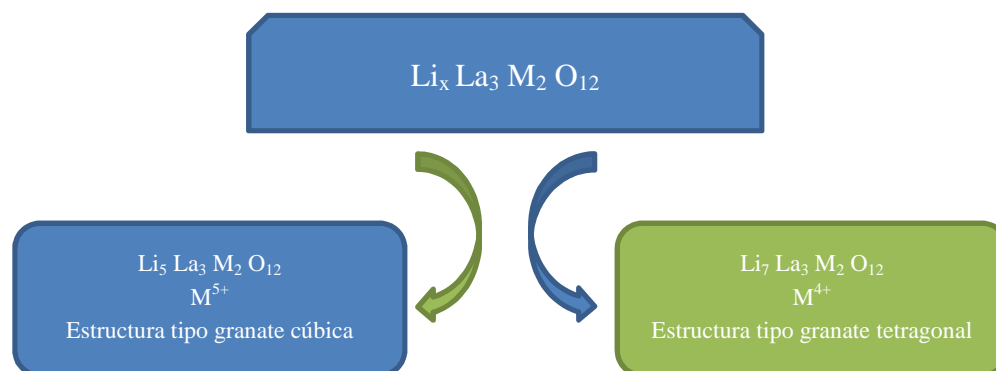


Figura 1.9.- Estructura de un granate con sus grupos repetitivos

- Diferencias entre estructura cúbica tipo granate y estructura tetragonal tipo granate.

Una vez mostrada la estructura granate, se tiene la posibilidad de diferenciar otra subcategoría, siendo una posible estructura la cúbica o tetragonal. A continuación vamos a realizar la clasificación mostrando algunos ejemplos.



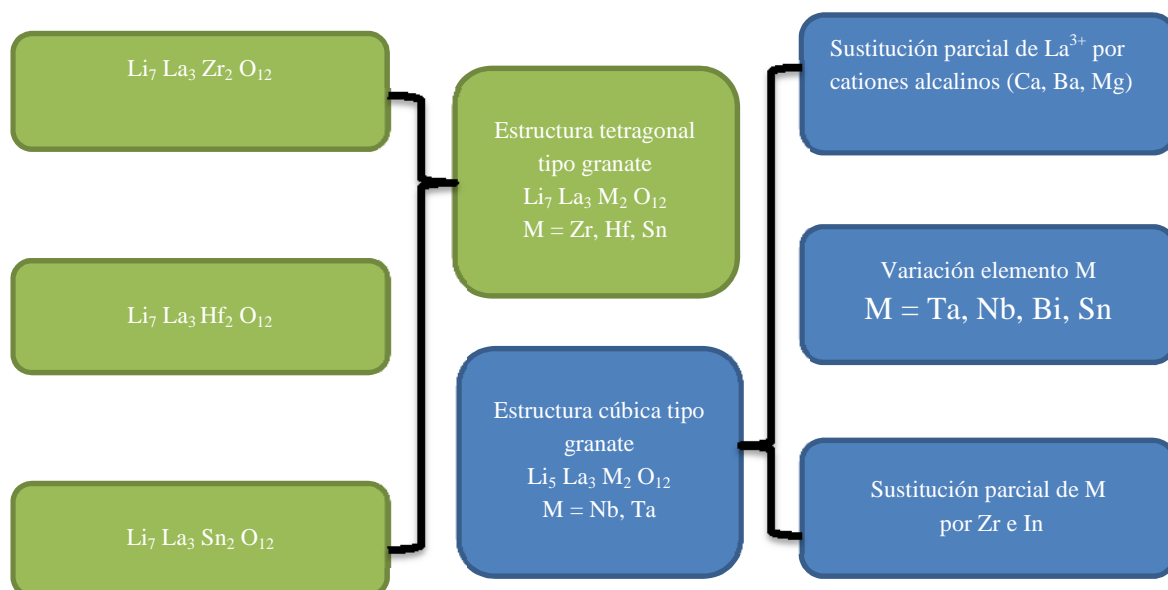


Figura 1.10.- Subcategoría de granates cúbicos y tetragonales (10)

Para ejemplificar qué significa esto, que se ha acabado de ver, a continuación se muestra una serie de ejemplos en los que se podrá observar la conductividad eléctrica que se podría obtener de diferentes tipos de granates.

Compuesto	Conductividad eléctrica [S/cm]	Temperatura [°C]
$Li_{7-x}La_3(Nb_x, Zr_{2-x})O_{12}$	$8 \cdot 10^{-4}$	25
$Li_5La_3Sb_2O_{12}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$	24
$Li_6CaLa_2Ta_2O_{12}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	25
$Li_{6.5}La_{2.5}BaZrTaO_{12}$	$6 \cdot 10^{-3}$	100
$Li_{5.5}La_3Nb_{1.75}In_{0.25}O_{12}$	$8 \cdot 10^{-4}$	50

2 PARTE TEÓRICA

2.1 Conformado

El método cerámico (12) es un método de obtención de sinterizados a partir de la mezcla de materiales/reactivos iniciales en estado sólido basado en una reacción estequiométrica de la misma.

Debido a que es un método muy simple, que consta de cuatro pasos, es el más usado para la obtención de cerámicos de polvo cristalino.

¿En qué se basa el método cerámico? El método cerámico (figura 2.1) se basa en la reacción asistida por la difusión de las partículas de compuestos/reactivos iniciales entre ellas, gracias a la aportación energía suficiente que suministramos en forma de calor.

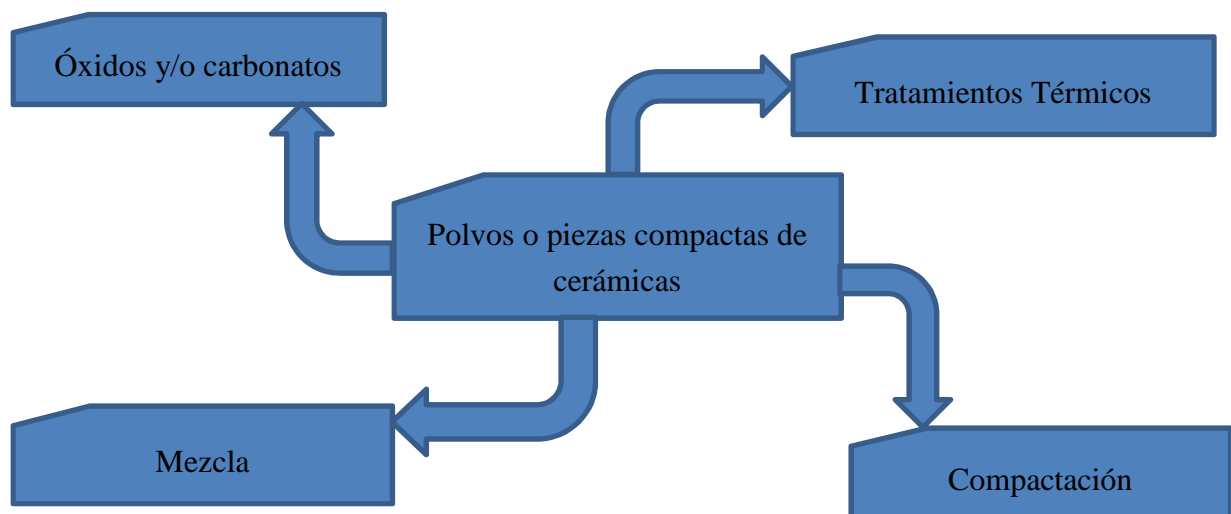


Figura 2.1.- Esquema general del método cerámico

Vamos a analizar cada paso:

1. Óxidos y/o carbonatos:

En esta etapa se trata de calcular la estequiometría de los compuestos, hallar la cantidad de reactivos que son necesarios y conocer la posible atmósfera necesaria. En nuestro caso necesitamos una atmósfera oxidante, con lo que usamos una atmósfera de aire.

2. Mezcla:

Este es un paso importante puesto que hay que hacer una mezcla bien dispersada para que no se produzcan zonas muy heterogéneas que nos puedan formar fases no deseables. La mezcla se realiza en un mortero de ágata o de porcelana.

Para mejorar esta dispersión de los reactivos podemos añadir acetona (siempre que ninguno de los reactivos sea soluble en ella, ya que perderíamos reactivo en la evaporación de la acetona). Con ello conseguimos una mezcla líquida que nos mejora la dispersión de las partículas. Por último, tenemos que eliminar la acetona, mediante un movimiento de fricción combinado con temperatura.

3. Compactación:

En este paso lo que intentamos es aumentar el área de contacto para favorecer la difusión de los reactivos. Este aumento de área se lleva a cabo gracias a la eliminación de poros por la compresión lo que incrementa la densidad de los polvos. Para ello se pueden utilizar varios métodos de compactación (13):

- Compactación uniaxial

Consiste en aplicar fuerza en una sola dirección, para ello se pueden desarrollar cuatro etapas:

- Llenado del molde
- Transferencia del polvo
- Compactación del polvo
 - ✓ Deformación elástica
 - ✓ Deformación plástica
 - ✓ Unión en frío de las partículas en polvo

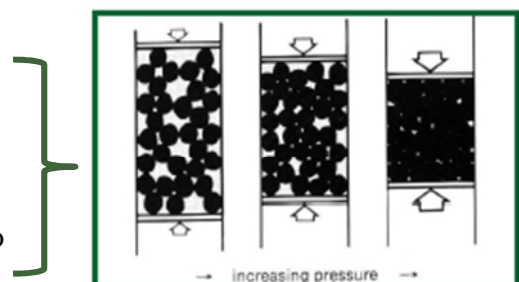
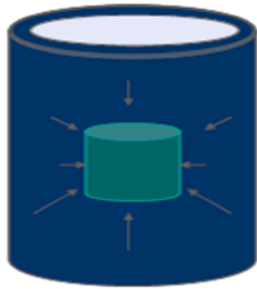


Figura 2.2.- Evolución del polvo en una compactación uniaxial

d. Eyección de la probeta en verde

- Compactación isostática CIP (cold isostatic pressure)

Consiste en la aplicación de una fuerza hidrostática que se ejerce en todas las direcciones. El fluido utilizado es una mezcla de taladrina, con aceites y agua.



la masa

- a) Reapilamiento de partículas
- b) Deformación localizada
- c) Deformación homogénea. Compresión elástica de la masa
- d) Compresión plástica de la masa

Figura 2.3.- Esquema de la dirección de la fuerza ejercida

Con este procedimiento conseguimos mejorar la densidad de la pieza mucho más que con la compactación uniaxial.

El molde que se utiliza debe ser flexible, en nuestro caso, hemos procedido a la utilización de guantes de caucho libres de polvos.

4. Tratamiento Térmicos:

Esta etapa es la más crítica de todas, por ello debe ser optimizada. Se basa en la aportación de energía, en forma de calor, para provocar la difusión de la partículas y formar nuevas estructuras y fases (14).

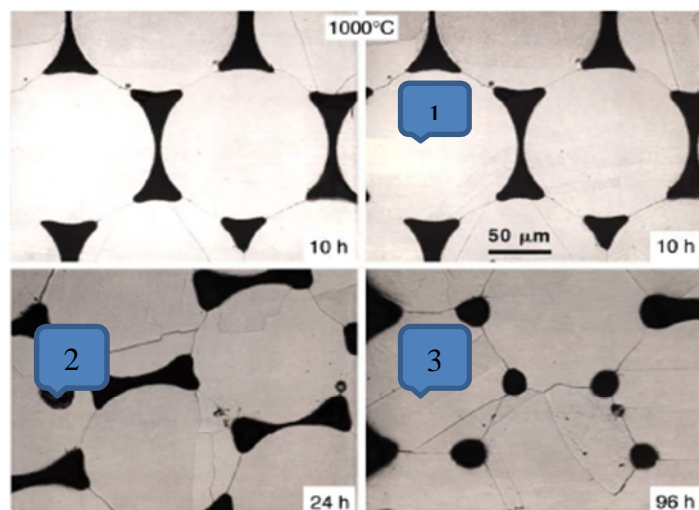


Figura 2.4.- Representación de las etapas de la sinterización en la sección de alambres de oro

En la figura anterior se pueden ver las etapas de la sinterización (figura 2.4):

1. Inicial: se produce una formación de cuellos debido a las uniones de contacto entre las partículas
2. Intermedia: comienza la densificación. Los cuellos se van ensanchando pero los poros se mantienen abiertos.
3. Final: Los poros se cierran y se van redondeando.

Esto es debido a tres fuerzas motrices que son:

- Reducción de energía libre superficial $G_s < 0$
- La tensión de vapor sobre zonas cóncavas
- La concentración de vacantes en los cuellos

Ahora bien, una vez sabemos en qué consiste la sinterización y cuáles son sus etapas, tenemos que conocer cuáles son las condiciones más óptimas para facilitar la difusión.

Para ello se han probado, para cada composición, varios tratamientos térmicos hasta que uno de ellos ha sido el más óptimo sin degradar la muestra y obteniendo las fases correctas. Sin embargo, hay compuestos que debido al compuesto que es, es imposible que forme las fases que se quieren, ya que por mucha energía que le apliques nunca formarán las fases correctas sino otras que estabilizan más al polvo.

Dentro de esta optimización del proceso de sinterización también tenemos que tener en cuenta las rampas de subida y bajada de temperatura, en el proceso de calentamiento y enfriamiento de las muestras, debido a que puede haber materiales muy volátiles como en nuestro caso el litio, que puede volatilizarse y tengamos una pérdida importante de masa.

- Hay otros procesos térmicos que hemos utilizado en la obtención de nuestras muestras. Por ejemplo, hemos realizado un cuencheado de los polvos para obtenerlos en un estado amorfo, es decir, vítreo. Para ello, hemos sacado las muestras del horno a la temperatura máxima del último tratamiento de sinterización y, posteriormente, hemos vertido LN_2 sobre él, consiguiendo un enfriamiento veloz, lo que ha vitrificado todo el compuesto sin dejar que se reorganicen las partículas, pudiendo originar otras fases estables a temperatura ambiente.

Apuntes sobre el proyecto:

- Para nuestros compuestos, las temperaturas de sinterización suelen estar definidas en torno a los 950°C , con una atmósfera de aire y el tiempo del tratamiento puede durar entre las 10 – 24 horas.

- Otro punto importante es que hemos utilizado una rampa de calentamiento de 1 °C/min ya que a más velocidad el litio que tenemos en la mezcla puede volatilizarse. A consecuencia de ello, hemos previsto utilizar más cantidad de litio. Es decir, un exceso por las posibles pérdidas que tuviéramos.
- Otro factor es la utilización de crisoles inertes. En consecuencia, que no reaccionen en el horno con los compuestos. Nosotros hemos utilizado crisoles de alúmina.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO (14)

➤ Condiciones de reacción o condiciones termodinámicas

Estas condiciones vienen determinadas por las reacciones. Si una reacción se produce a 1500 °C durante varios días, solo y únicamente va a suceder si se sigue ese procedimiento. Esto es un inconveniente a nivel industrial pues es un alto consumo de energía para un compuesto pequeño.

➤ Consideraciones estructurales

Es importante tener este caso puesto que si los materiales que tenemos tienen una estructura similar, esto facilita el contacto entre partículas, aumentando el contacto.

Ello aumentará la velocidad de nucleación en la fase final si se tienen similitudes estructurales, lo que conlleva a una menor necesidad de energía, debido a que la reorganización de la estructura es mínima.

➤ Velocidades de reacción

Posiblemente es el factor más importante de la reacción, ya que será la que determine el tiempo de reacción. Para aumentar la velocidad hay que maximizar:

- I. El área de contacto entre reactivos sólidos, esto es función del tamaño de la partícula, del grado de homogenización de la mezcla y del área de contacto. Es mayor al compactar a altas presiones, de tal manera que se disminuya la porosidad.
- II. Velocidad de nucleación en la fase final, la cual es más favorable cuando existen similitudes estructurales, antes mencionado, por la baja necesidad de nuevas reorganizaciones.
- III. Velocidad de difusión de iones a través de su fase y del producto final formado, que es más favorable cuando aumenta la temperatura debido a que aumenta el número de defectos y el coeficiente de difusión.

Tabla 2.1.- Ventajas e inconvenientes del método cerámico	
VENTAJAS	INCONVENIENTES
Sencilla	Impurificación durante la mezcla
Reactivos baratos	No estequiometría por volatilización de algún reactivo
Etapas sencillas	Materiales heterogéneos
Equipos baratos (hornos)	Materiales con tamaño de partícula grande

2.2 Técnicas de caracterización

A continuación vamos a explicar todas las técnicas de caracterización que hemos utilizado para la caracterización de los compuestos analizados.

2.2.1 Difracción de rayos x

El fundamento de esta técnica reside en el fenómeno conocido como dispersión “scattering” de una radiación X cuando incide sobre la materia que consiste en que parte de la radiación X incidente se desvía de su dirección original por interacción con el material irradiado.

Dependiendo del tipo de partículas que la fuente emita podemos hablar de difracción de rayos X, difracción de neutrones y difracción de electrones. La más general y sencilla es la técnica de difracción de rayos X para su uso en identificación de sustancias cristalinas, determinación de parámetros, etc.

Producción de rayos X. Tubos de rayos X

El método más habitual y práctico de producción de rayos X, se basa en el hecho de que cuando una partícula, con masa muy pequeña y con una gran energía cinética, choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X.

Esto se manifiesta en lo que se conoce tubo de rayos X y las partículas que se utilizan normalmente son electrones. Existen distintos tubos de rayos X, pero los más utilizados son los de cátodo incandescente, cuyo esquema se muestra en la figura 2.5.

Los elementos básicos de este tipo de tubos (figura 2.5) son un filamento capaz de emitir electrones por calentamiento, que hace de cátodo, y un ánodo metálico, localizados ambos en el interior de una ampolla de vidrio en la que se ha hecho un elevado vacío.

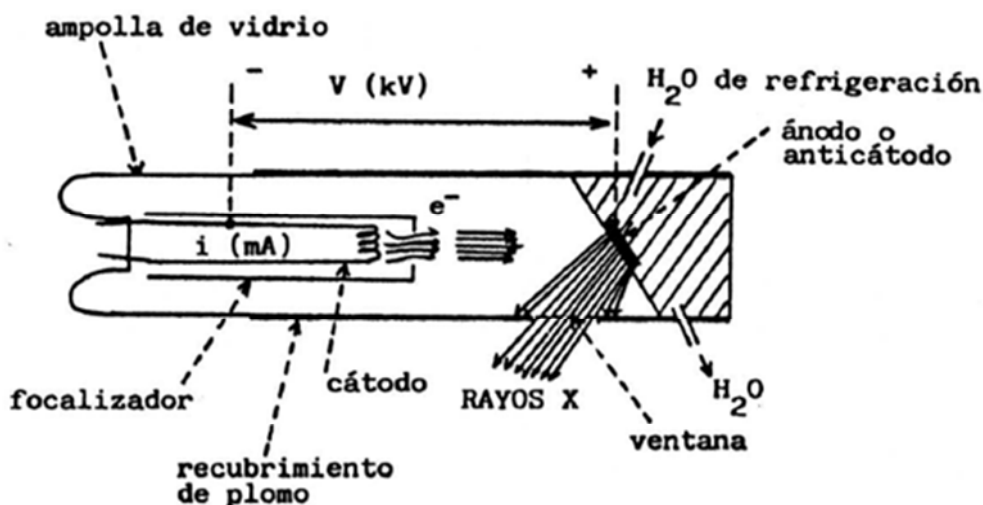


Figura 2.5.- Esquema de un tubo de rayos X basado en un cátodo incandescente

El calentamiento del cátodo, normalmente una espiral de wolframio (debido a que debe aguantar altas temperaturas, aunque se refrigera continuamente), se logra haciendo pasar una corriente eléctrica de intensidad i (40 mA). Si entre el filamento y el ánodo se aplica una diferencia de potencial de varios kV (40 kV), los electrones emitidos por el filamento incandescente son fuertemente acelerados hacia el ánodo, produciendo, en el choque con él, la emisión de rayos X en todas las direcciones.

Debido al grave peligro que representa la radiación X, la ampolla de vidrio se encuentra recubierta por una envoltura de plomo que absorbe la radiación producida en la mayoría de las direcciones, saliendo esta al exterior del tubo a través de una o más ventanas, realizadas con un material muy transparente a la radiación (normalmente berilio) (15).

Origen del espectro característico de rayos X

Cuando el átomo emite un electrón, este ha de volver a su estado fundamental, para ello se producen saltos de electrones de capas más externas para rellenar. En este salto electrónico se produce una emisión de energía en forma de radiación electromagnética perteneciente a la región de los rayos X.

Cada cuanto de energía emitida es característica de los elementos por lo que daría igual la sustancia química en la que se encuentre. Y dependiendo de la energía emitida se podrá emitir un electrón de la capa K (más energética), L, M... como se puede ver en la figura 2.6.

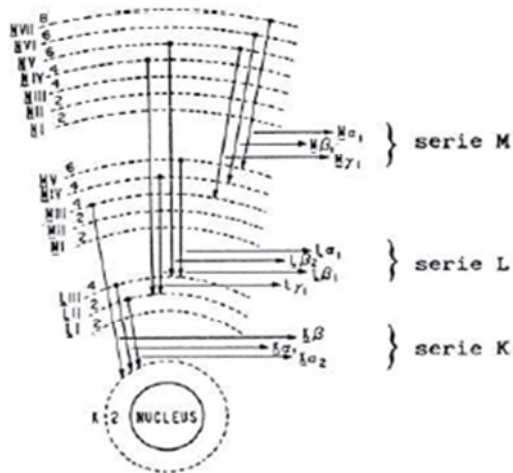


Figura 2.6.- Transiciones electrónicas permitidas que dan lugar a las líneas más intensas del espectro de rayos X

Los fenómenos de interacción de los rayos X con la materia son: absorción, fluorescencia, emisión de fotoelectrones y dispersión (scattering), este último es el que nos interesa.

Dispersión (“scattering”) de los rayos X. Técnicas

Un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación X al incidir esta sobre la materia es el de la dispersión, que consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón. En la dispersión elástica se basa el fenómeno de la difracción de rayos X por los cristales.

Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente. Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda utilizada. La red cristalina tiene una estructura periódica formada por átomos separados por distancias de 10^{-8} cm.

Cuando los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), como en la figura 2.8, y son difractados en un ángulo θ . En dicha figura vemos que la diferencia del recorrido de las dos ondas es $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$, donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl). Así tenemos:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

$$d_{hkl} = \left(\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \right)^{-1} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

caso general *cristal con simetría cúbica*

Figura 2.7.- Arriba presentamos la ley de Bragg, y abajo la expresión geométrica del cálculo de distancia interplanar

para la condición que debe cumplirse a fin de obtener un máximo de intensidad difractada.

Luego si se representa la intensidad de radiación que llega al detector, frente al ángulo 2θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg, a dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma (16).

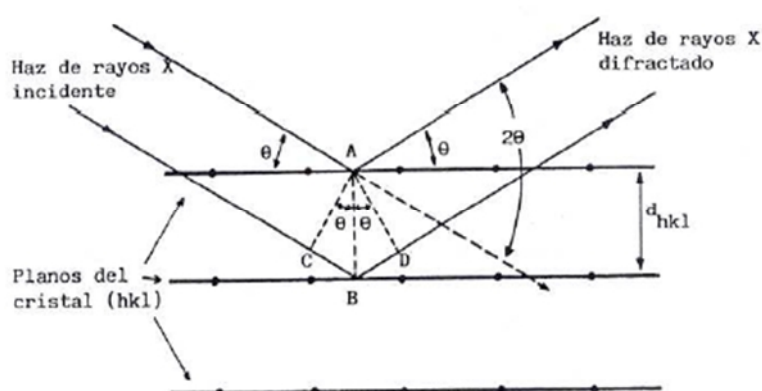


Figura 2.8.- Difracción de rayos X por los planos de un cristal

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X.

Con la obtención de los difractogramas obtenemos una doble información. Por una parte, conocemos las direcciones de difracción (determinadas por el tamaño y la forma de la celdilla) y, por otro, las intensidades (íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y la posición que ocupan) (17).

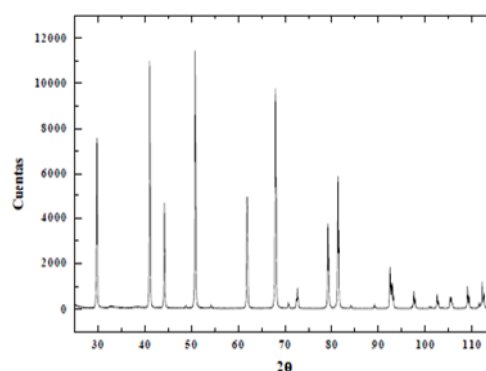


Figura 2.9.- Difractograma de una muestra de óxido de aluminio

Método del polvo policristalino

Los rayos X de una sola longitud de onda chocan con una muestra que debe estar constituida por un número elevado de pequeños fragmentos cristalinos orientados al azar, evitando así la correlación debida a la orientación.

En la siguiente figura se muestra el diagrama de difracción (difractograma) de una muestra de óxido de aluminio (Al_2O_3), obtenido con un difractómetro de rayos X.

Refinamiento de Rietveld

Para su realización se emplea el software Fullprof. Mediante el refinamiento de Rietveld se pretenden ajustar los parámetros de un patrón a un ensayo de DRX. Este método fue desarrollado por R.A. Young (18) y consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado.

El residuo (S_y) es la función a minimizar por mínimos cuadrados, siendo su fórmula:

$$S_y = \sum W_i (y_{i(\text{obs})} - y_{i(\text{calc})})^2$$

Figura 2.10.- Ecuación del residuo (S_y)

En la que:

- $y_{i(\text{obs})}$ es la intensidad experimental en el paso i ésimo.
- $y_{i(\text{calc})}$ es la intensidad calculada en el paso i ésimo.
- W_i es el peso asignado a cada punto.

Existen diversos criterios de ajuste que analizan estas diferencias para observar si este patrón es correcto para el refinamiento (19) (20):

- Residuo de patrón pesado, R_{WP} (*weight profile R-factor*). Este criterio muestra la progresión del refinamiento el cual nos indica las mejoras producidas al introducir nuevos parámetros globales. La formulación de este residuo es:

$$R_{WP} (\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal}))^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2(\text{obs})}}$$

Figura 2.11.- Ecuación del residuo de patrón pesado (R_{WP})

- Perfeccionamiento del residuo de mínimos cuadrados, R_p . Este residuo cuantifica la diferencia entre los puntos experimentales y calculados sobre una base de datos punto a punto.

$$R_p (\%) = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})|}{\sum_{i=1}^n y_i(\text{obs})}$$

Figura 2.12.- Ecuación

$$R_F = \frac{\sum \left| (I_{K(\text{obs})})^{1/2} - (I_{K(\text{calc})})^{1/2} \right|}{\sum (I_{K(\text{obs})})^{1/2}}$$

Figura 2.13.- Ecuación del residuo del factor cristalográfico estructural (R_F)

- Residuo del factor cristalográfico estructural, R_F . Al igual que el factor de Bragg que se explica más adelante, R_F analiza la calidad de la estructura cristalina al estudiar las diferencias entre los puntos calculados y observados. Se define como:
- Residuo del factor de Bragg, R_B . Evalúa la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial, parámetros de red, localización y posicionamiento de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. Se calcula a través de:

$$R_B (\%) = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}(\text{obs}) - I_{hkl}(\text{cal})|}{\sum_{hkl} I_{hkl}(\text{obs})}$$

Figura 2.14.- Ecuación del residuo del factor de Bragg (R_B)

Dónde:

- $I_k(\text{obs})$ es la intensidad observada de la k ésima reflexión de Bragg
- $I_k(\text{calc})$ es la intensidad calculada de la k ésima reflexión
- El valor esperado, R_{exp} . Dicho criterio refleja la calidad de los datos (la estadística de conteo). Este parámetro se representa por:

$$R_{exp} (\%) = 100 \times \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2(\text{obs})}}$$

Figura 2.15.- Ecuación del valor esperado (R_{exp})

Dónde:

- N es el número de datos

- P el número de parámetros
- C el número de ecuaciones que restringen el refinamiento
- El ajuste de bondad, χ^2 (21). Se define como el cociente entre R_{WP} y R_{exp} . Valores altos indican que el refinamiento es mejorable, mientras que valores bajos pueden ser debidos a un alto R_{exp} a causa de un tiempo de toma de datos corto o un R_{WP} muy bajo. Se define como:

$$\chi^2 = \frac{S_y}{(N - P)} = \left[\frac{R_{WP}}{R_{exp}} \right]^2$$

Figura 2.16.- Ecuación del ajuste de bondad (2)

Con estos parámetros tenemos una ligera idea de lo bueno que ha sido el refinamiento, pero no debemos olvidar adjuntar las gráficas con los valores experimentales, los calculados y su diferencia. Estos, además, deben tener una coherencia física.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Instrumentación

Se muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio de electrones y una microsonda de barrido de electrones en la figura 2.17.

Se utiliza una fuente y un sistema de focalización de electrones común pero el microscopio utiliza un detector de electrones, mientras que la microsonda utiliza un detector de rayos X (22).

Fuente de electrones

Los electrones se generan mediante un cañón de electrones que consiste en un filamento caliente de tungsteno, que tiene normalmente un diámetro de 0.1 mm y está doblado en forma de horquilla con un extremo en forma de V.

El filamento catódico se mantiene a un potencial de 1 a 50 kV respecto al ánodo colocado en el cañón. Rodeando el filamento hay una cápsula, o cilindro de Wehnelt, que está cargada negativamente respecto al filamento. El efecto del campo eléctrico en el cañón es el de provocar que los electrones emitidos converjan sobre un punto minúsculo llamado la zona de paso que tiene un diámetro d_0 (23).

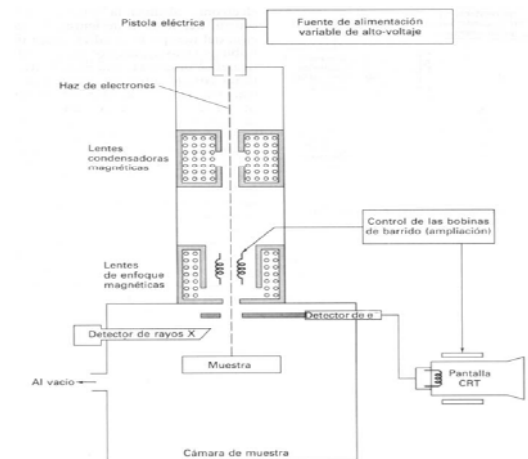


Figura 2.17.- Esquema de SEM

Óptica para los electrones

El microscopio electrónico de barrido que se resume a continuación se muestra en la figura 2.10. Los sistemas de lentes magnéticas, condensadoras y de enfoque sirven para variar y reducir la imagen en la zona de paso. El sistema de lentes condensadoras es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes de enfoque y estas son las responsables del tamaño del haz de electrones que incide en la superficie de la muestra.

El barrido se produce a través de los dos pares de bobinas situadas entre las lentes del objetivo, cada par para cada una de las direcciones o coordenadas (X e Y).

Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones X e Y se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación única entre la señal producida en una posición particular en la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla de CRT (22).

Detectores

Hay varios tipos de detectores en un SEM:

- Detector de electrones secundarios (*Secondary Electron Image, SEI*) para obtener imágenes de alta resolución superficial a nivel topográfico.
- Detector de electrones retrodispersados (*Back Scattered Electron Image, BSEI*) que permite la obtención de imágenes de composición de la superficie.
- Detector de energía dispersiva (*Energy Dispersive Spectrometer, EDS*) permite recoger los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

Los detectores de electrones (SE y BSE) pueden ser de centelleo que ofrecen mejores eficiencias, pero son más caros, o de semiconductores dopados que son más fáciles de utilizar y más baratos.

Imagen de electrones secundario, (*Secondary electron image, SEI*)

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen topográfica superficial de la muestra. Los electrones secundarios son los electrones expulsados por el haz que emerge con una energía inferior a 50 eV, por ello solo son capaces de lograrlo aquellos electrones que se encuentran en la superficie. Se emplean para obtener una imagen de muestra ya que es la señal que proporciona una imagen más real y tridimensional de la superficie (24) (25).

Imagen de electrones retrodispersados (Back Scattering Electron Image, BSEI)

El detector del BSE (llamado Difracción de electrones retrodispersados o EBSD, *Electron Back-Scattering Diffraction*) consigue una imagen de un análisis cualitativo con contraste según el número atómico. Al contrario que los secundarios, estos se caracterizan por tener una energía superior de 50 eV, emerger de zonas más profundas y proceden en su mayoría del haz incidente que rebota (ángulo de desviación mayor de 90°) en el material después de diferentes interacciones (23).

La intensidad que emiten estos electrones depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad y a menor más oscuras) por lo que se puede aportar información del Z medio, información sobre la composición de la muestra y distinguir fácilmente las fases con diferentes composiciones químicas del material.

En la figura 2.18 se puede observar las diferencias entre SE/BSE:

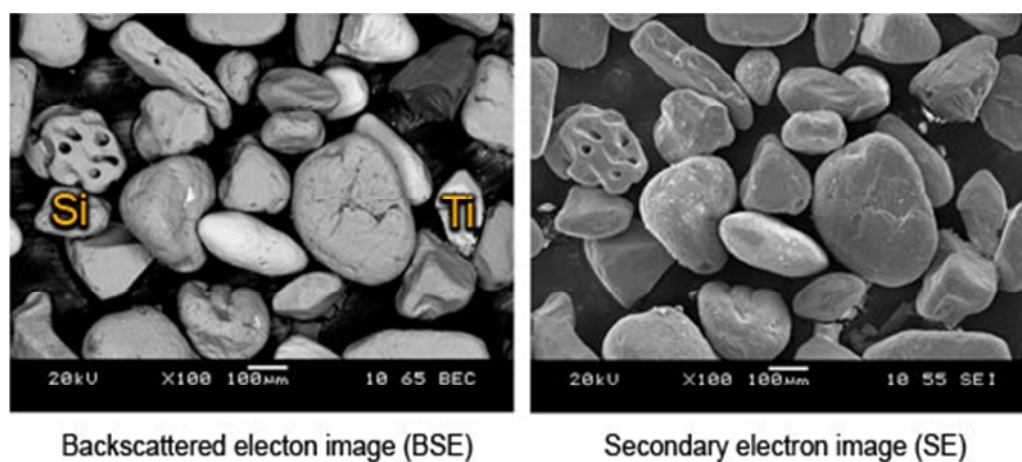


Figura 2.18.- A la izquierda imagen obtenida por BSE y a la derecha la misma imagen con SE (39)

Microanálisis EDS mediante Rayos X

El proceso de producción del espectro característico, puede esquematizarse del modo siguiente:

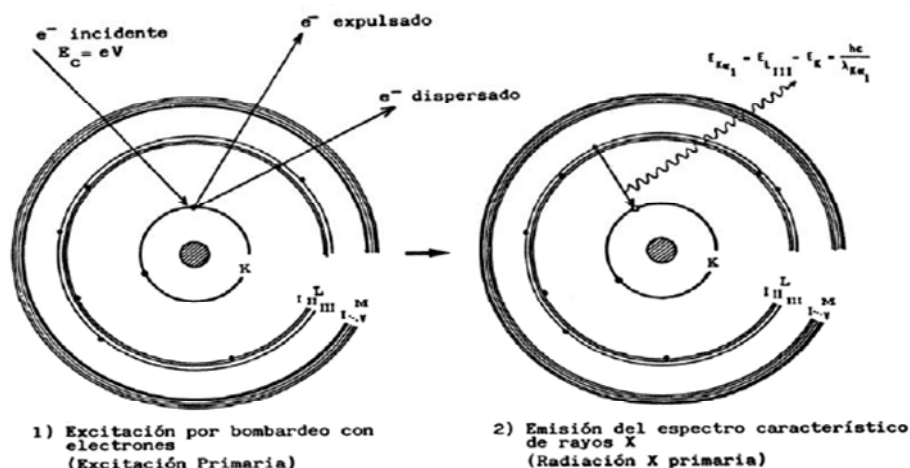


Figura 2.19.- Producción del espectro característico de rayos X

Cuando un átomo es excitado, emite un electrón, y a consecuencia el átomo queda electronegativamente inestable por lo que los electrones de capas superiores varían su energía descendiendo un nivel. Esta variación de energía es emitida en el rango de los rayos X (23).

Esta excitación es característica de cada elemento por lo que se puede identificar el elemento sea la sustancia química en la que esté inmerso (26).

Dependiendo de la energía de los electrones incidentes, el electrón que se emite estará en una capa diferente ya sea K, L, M...

Aunque el número de radiaciones características posibles para cada elemento es muy grande, la probabilidad es muy pequeña y no se puede registrar con los equipos actuales y otras son tan pequeñas las diferencias que las capas aparecen juntas.

Preparación de muestras

Las muestras se sitúan en probetas circulares, de tal forma que tienen que quedarse adheridas, se suele utilizar cinta de carbono de doble adhesivo. Si se utiliza otro tipo de adhesivo, este debe ser: conductor, no gasificar en vacío, de fácil uso y rápido secado. Una vez colocada la muestra, si no es conductora será necesario recubrirla con una capa conductora.

Casi todas las muestras de materiales cerámicos y de polímeros suelen ser no conductoras, por lo que su observación con electrones secundarios es difícil o imposible debido a la acumulación de carga que se produce en su superficie. Por ello, se ha de aplicar un recubrimiento conductor para que los electrones puedan fugarse de la superficie de impacto.

Existen fundamentalmente dos métodos para evitar la acumulación de carga superficial en muestras aislantes:

- a) Aplicar una película conductora a la superficie de la muestra.
- b) Operar con el SEM a bajas tensiones de aceleración (voltaje)

La mayor parte de las muestras de materiales cerámicos son porosas o microporosas, por lo que se obtienen mejores resultados con un equipo de “sputtering”.

La técnica de observación de muestras aislantes, a bajos voltajes de aceleración, se está generalizando cada vez más debido a la facilidad de operación a bajo voltaje de los modernos equipos de SEM.

A continuación se explican los diferentes procedimientos de recubrimientos para SEM:

Recubrimiento por “sputtering”

Es un sistema con una cámara en la que se colocan una o varias muestras a la que se le hace el vacío. A continuación se abre la válvula de la bombona que contiene Ar o Xe, para posteriormente aplicar una diferencia de potencial entre la muestra (ánodo) y un cátodo.

De esta forma se consigue generar un plasma de iones Ar^+ . Dichos iones se aceleran y chocan con el cátodo polo negativo arrancando átomos de este (por ejemplo Au-Pd) de manera que caen a la muestra por gravedad recubriéndola (27).

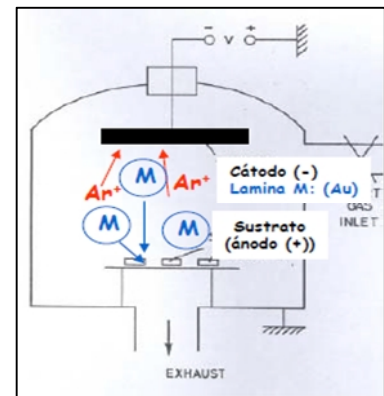


Figura 2.20.- Esquema de un procedimiento de “sputtering” (27)



Figura 2.21.- Equipo de recubrimiento por evaporación de carbono

Recubrimiento por evaporación de carbono

El procedimiento consiste en generar vacío en toda la campana, y aplicar una diferencia de potencial entre un hilo de grafito que actúa como la resistencia de una bombilla al pasar la corriente. El hilo al calentarse desprende átomos de carbono por efecto termiónico que caen por gravedad en la muestra.

2.2.3 Conductividad

La conductividad eléctrica es la medida de la capacidad de un material para dejar fluir libremente la corriente eléctrica. Esta capacidad depende de varios factores tales como la estructura atómica y molecular del material. O de las condiciones ambientales como la temperatura, la cual tiene una gran influencia como veremos más adelante.

Para clasificar los tipos, vamos a ver las clases de movimientos que puede haber en el material y dependiendo del portador de carga predominante, los sólidos se clasifican en:

- Conductores electrónicos (tipo n o tipo p)
- Conductores iónicos
- Conductores mixtos $\sigma = \sigma_{\text{electronica}} + \sigma_{\text{ionica}}$ que representaría la suma total de las anteriormente mencionadas

Para tener una escala de valor, vamos a indicar algunos valores típicos:

Tabla 2.2.- Tipos de conductores (28)		
	Material	Conductividad (Sm^{-1})
Conductores iónicos	Cristales iónicos	$< 10^{-16} - 10^{-2}$
	Electrolitos sólidos	$< 10^{-1} - 10^3$
	Electrolitos (líquidos) fuertes	$< 10^{-1} - 10^3$
Conductores electrónicos	Metales	$< 10^3 - 10^7$
	Semiconductores	$< 10^{-3} - 10^4$
	Aislantes	$< 10^{-10}$

Por lo tanto tenemos metales que son conductores electrónicos con electrones en la banda como portadores. Cerámicos conductores electrónico y/o iónico con electrones y/o iones. Y, por último, polímeros que son conductores protónicos y/o electrónicos (en muy baja cantidad) (28).

Conceptos básicos

Conductividad específica (cm^{-1} o Sm^{-1})

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S} \quad \sigma = \sum n(Ze)\mu$$

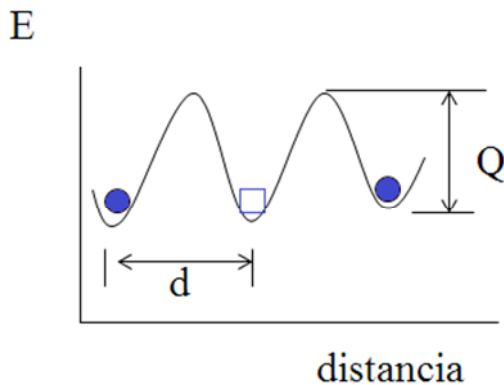
<p>R: Resistencia del material (Ω)</p> <p>S: el área (m^2)</p> <p>l: el espesor</p>	<p>n: nº de portadores de carga por unidad de volumen</p> <p>Ze: carga de los portadores</p> <p>μ: movilidad (velocidad de deriva bajo C.E.)</p>
---	---

Figura 2.22.- Representación de dos ecuaciones básicas en la conductividad

Vamos a explicar más detalladamente como funciona, y como trabaja la conducción iónica que es en la que nuestro trabajo está enfocado (29).

Conducción iónica

La conducción iónica es realizada por el movimiento de los iones cargados (tanto positivos como negativos) bajo la aplicación de un campo eléctrico. Esto sucede como consecuencia de que se producen “saltos” de una posición de la red a otra. Donde la Q , energía de activación, ha de ser superior al valor mínimo para que se produzca este proceso.



d = distancia entre dos posiciones consecutivas

Q = Energía de activación

N_{ion} : nº de iones por unidad de volumen que pueden cambiar su posición bajo el campo eléctrico

$$\sigma_{ion} = N_{ion} Ze \mu_{ion}$$

μ_{ion} identifica a la movilidad.

Ze carga del portador

Figura 2.23.- Representación del movimiento iónico y fórmula básica de la conductividad

Activación térmica de la conductividad

Vamos a ver cómo la temperatura afecta a la conductividad.

$$\mu = ZeD/kT \quad \text{sustituyendo} \rightarrow \sigma = N(Ze)^2 D/kT$$

$$N = n \exp(-w/2kT) \quad D = D_0 \exp(-\phi/kT)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$$

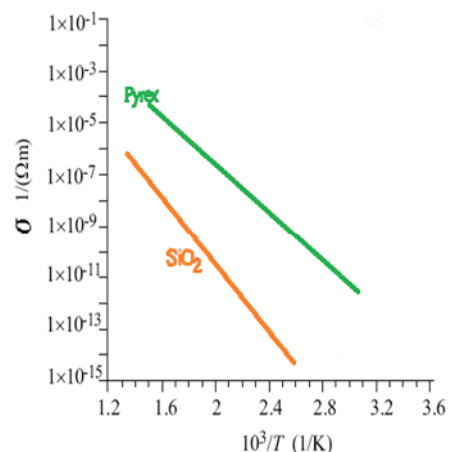


Figura 2.24.- Gráfica de la conductividad frente a la temperatura para hallar la E_a (28)

Estas tres últimas fórmulas son el número de defectos intrínsecos, N, y la difusión, D, que también son procesos que se activan térmicamente. Además, las constantes w y ϕ son las energías de activación asociadas a las fórmulas correspondientes.

Como resultado final obtenemos la expresión:

$\sigma = \sigma_o \exp(-E/kT)$, que tomando logaritmos obtenemos:

$$\ln \sigma_{ion} = \ln \sigma_o - \left(\frac{E}{k} \right) \frac{1}{T}$$

Figura 2.25.- Ecuación para obtener la energía de activación

Con la gráfica, podemos observar la línea descendente que se produce. Si calculásemos la pendiente, obtendríamos la energía de activación, Ea (30).

Para calcular y llegar a estos resultados necesitamos medir la conductividad mediante un método tangible. Para ello se han desarrollado dos métodos:

- *Método de corriente continua:* Estas medidas son menos utilizadas que las de corriente alterna. Puede haber varios tipos, y se puede medir con dos electrodos o cuatro. Las primeras son más sencillas, pero las que usan cuatro electrodos son más correctas ya que evitan los problemas de contacto entre material y electrodo (31)

Tienen una desventaja ya que al aplicar siempre el campo eléctrico en la misma dirección los iones se van acumulando y al final la intensidad decrece con el tiempo (32).

- *Método de corriente alterna:* Son las más recurridas a la hora de determinar propiedades eléctricas de los conductores iónicos. Además, podemos obtener la información de la migración a gran alcance y de los fenómenos de polarización. La desventaja que tiene este método es que se necesita tanto un equipo como la teoría para interpretar la información obtenida (31).

Para interpretar la información vamos a utilizar una serie de gráficos que nos ayudarán a estudiar los fenómenos que se producen.

En el caso de utilizar electrodos bloqueantes para los iones, se aplica un voltaje alterno que, al variar la frecuencia, da tiempo a los iones a cambiar de dirección e ir al polo opuesto, ya que hay un cambio constante de polaridad. Cuando tenemos una frecuencia baja los iones tienen suficiente tiempo para llegar al polo opuesto, lo que da lugar a una acumulación de carga en los electrodos que se representa mediante un condensador, Ce.

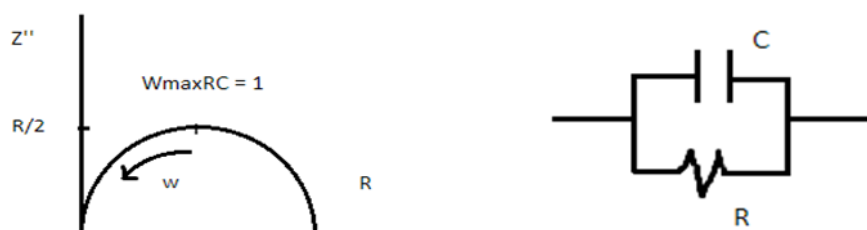


Figura 2.26.- Análisis del circuito. A la izquierda se puede observar el diagrama de Nyquist y a la derecha el circuito equivalente

La polarización “bulk” y la migración iónica están situadas de manera paralela, lo que nos lleva a representarlos en un circuito en paralelo y en serie con otro condensador que significa la barrera del electrodo.

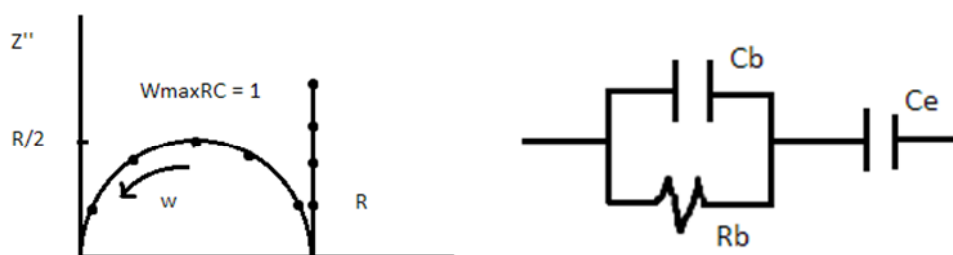


Figura 2.27.- Simplificación en un circuito incluyendo el condensador C_e . En el diagrama de Nyquist podemos observar como la frecuencia es creciente hacia la izquierda

En el otro caso, en el que usaríamos electrodos no bloqueantes, lo que significa que no se produce una descarga o reacción en la interfaz electrodo-electrolito, esto incrementaría la complejidad del circuito equivalente, por lo tanto obtendríamos teóricamente la figura 2.28:

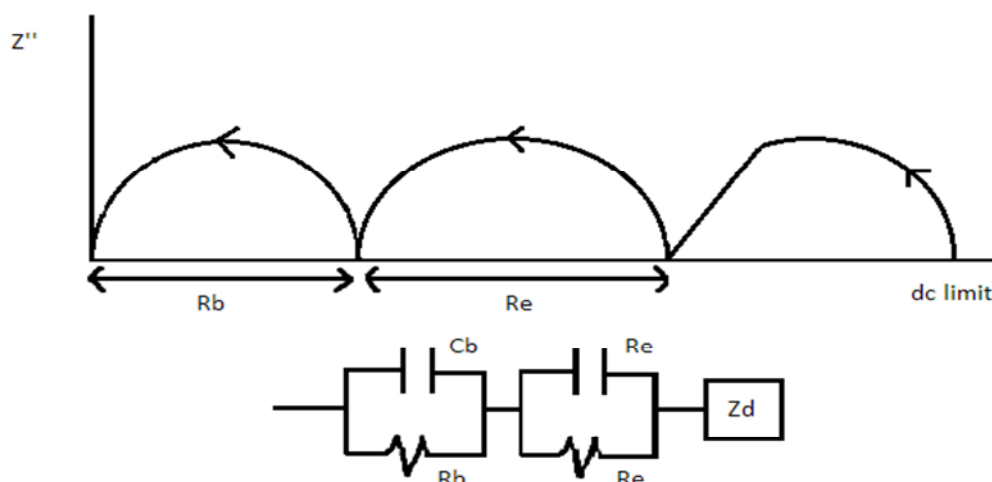


Figura 2.28.- Representación en un circuito equivalente de una cerámica con resistencia Bulk, grain boundary e impedancia de Warburg

Donde podemos observar que el primer semicírculo está asociado a la respuesta de “Bulk”, el segundo semicírculo estaría asociado a la resistencia intergranular or “grain boundary” y la última forma es atribuida a la difusión que aparece en gradientes de concentración dentro del electrolito, denominada impedancia de Warburg (31) (32).

Por lo tanto, podemos estimar la resistencia mediante esos diagramas ya que:

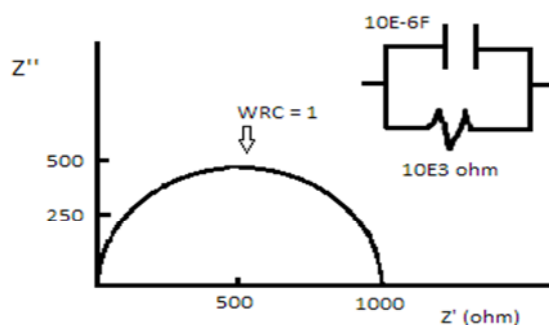


Figura 2.29.- Cálculo de la parámetros del circuito partiendo de una gráfica Z''/Z' (diagrama de Nyquist)

Donde la resistencia estimada será calculada como el doble del punto más alto del semicírculo, esto quiere decir que será el diámetro. Una vez obtengamos, tanto la resistencia de “Bulk” como la de “grain boundary”, hemos de sumarlas y al invertir el total, obtendremos la conductividad.

Por otro lado, si tenemos una contribución de varios fenómenos podemos corroborarlo con el valor de las capacidades que se obtendrían de la representación anterior. Por ello, asociamos una tabla con los valores teóricos:

Tabla 2.3.- Representación de los fenómenos que ocurren basándose en la capacidad	
Capacidad (F)	Fenómeno Responsable
10^{-12}	Interior de grano (bulk)
10^{-11}	Segundas fases minoritarias
$10^{-11} - 10^{-8}$	Borde de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	Interior de grano ferroeléctrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Capa superficial (surface layer)
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interfase electrodo- muestra
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

3 OBJETIVOS

El objetivo principal del proyecto es la síntesis y caracterización de nuevos conductores iónicos de litio con estructura tipo granate para su utilización como electrolito sólido en baterías de litio o de ión litio.

Se ha elegido la solución sólida $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ con $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ y 2 que tiene una estructura tipo granate. La sustitución de un La^{3+} por un $\text{Sr}^{2+} + 1 \text{Li}^+$, es porque el Sr^{2+} tiene un radio iónico similar al del La^{3+} y esto nos permite incrementar el contenido en Li sin modificar de forma importante la estructura.

De esta forma además de intentar obtener nuevos conductores iónicos, nos va a permitir estudiar el posible efecto de incrementar el número de portadores (iones Li^+) en la estructura.

Para conseguir este objetivo general se establecen los siguientes objetivos parciales:

- Optimizar la síntesis del material
- Caracterizar estructuralmente el material mediante difracción de rayos-X
- Estudio de la microestructura para estudiar la posible existencia de fases secundarias
- Caracterizar desde el punto de vista de las propiedades eléctricas las diferentes composiciones preparadas.

4 PARTE EXPERIMENTAL

El método empleado para la preparación de las muestras ha sido el método cerámico por reacción en estado sólido descrito en las páginas anteriores. Vamos a proceder a realizar un desglose del material empleado.

4.1 Material

- LiCO_3
- La_2O_3 : desecado previamente en un crisol de porcelana a 1273 K durante 24 h.
- Nb_2O_5
- SrCO_3
- $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$
- Acetona
- Aglutinante

4.2 Elementos y/o máquinas empleados

- Crisoles alúmina
- Báscula
- Mortero de ágata
- Mufla
- Compactadora uniaxial
- DRX
- Solartron 1260 A Impedance Gain-Phase Analyzer
- Crisoles porcelana
- Desecadores
- Troquel
- CIP
- Horno C.H.E.S.A
- SEM



Figura 4.1.- Crisoles de alúmina



Figura 4.2.- Crisol de porcelana



Figura 4.3.- Prensa isostática (CIP)



Figura 4.4.- Difractor de rayos X (DRX). Philips. X'Pert



Figura 4.5.- Mortero de ágata



Figura 4.6.- Prensa uniaxial Specac

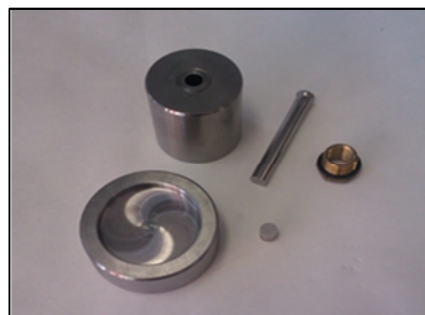


Figura 4.7.- Troquel



Figura 4.8.- Horno C.H.E.S.A. utilizado para desecar el La_2O_3



Figura 4.9.- Báscula



Figura 4.10.- Equipo de microscopía electrónica (SEM)



Figura 4.11.- Mufla Carbolite



Figura 4.13.- Solartron 1260A Impedance Gain-Phase Analyzer

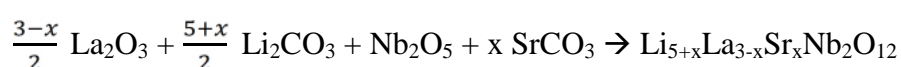


Figura 4.12.- Desecadores

4.3 Preparación de las muestras

Se produjo un paso previo para preparar algún material con el fin de obtener el optimizar el resultado. El La_2O_3 , fue descarbonatado, para ello se sometió a un tratamiento térmico a 1273 K durante 24 h con el fin de obtener el óxido más puro.

El sistema $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ fue preparado mediante el método estándar de síntesis en estado sólido (como se explica en el apartado experimental) con cantidades estequiométricas según la reacción:



Además, se incrementó la masa de Li_2CO_3 , del cual añadimos un exceso del 10% para prevenir las posibles pérdidas de Litio por su volatilización a alta temperatura.

Con lo que obtuvimos los siguientes pesos. Además, en la siguiente tabla hemos añadido el error máximo cometido en el pesaje, utilizando la referencia teórica:

Tabla 4.1.- Pesos tomados en la báscula y su error máximo cometido para el LLNO					
	Li_2CO_3	La_2O_3	SrCO_3	Nb_2O_5	Error máximo
X = 0	1,0817	2,6016	-	1,4150	0.03%
X = 0.5	0,5488	1,0000	0,1812	0,6528	0.04%
X = 1	1,6459	2,2000	0,9965	1,7943	0.03%
X = 1.5	2,1619	2,0000	1,8123	2,1756	0.05%
X = 2	1,7371	0,9947	1,8029	1,6231	0.01%
X = 3	2,1043	-	2,8666	1,7204	0.03%

Los materiales se homogeneizaron en un mortero de ágata añadiendo acetona para aumentar la homogeneidad. Se depositaron en un crisol de alúmina.

Se realizó el primer tratamiento térmico a 973 K durante 14 h. Extraída la pieza, se volvía a homogeneizar y se compactó mediante el método CIP.

Se procedió con el segundo tratamiento térmico a 1173 K durante 14 h. Se repitió el proceso anterior de morturar y compactar.

Se inició el tercer y último tratamiento a 1238 K durante 14 h.

Pastillas

Para la preparación de las pastillas se aplicó el siguiente proceso.

Se realizó una mezcla de 0.2 gramos de muestra junto a un aglutinante diluido al 25 % en acetona para la compactación. Con un movimiento continuo se eliminó la acetona por fricción y evaporación.

Se procedió a introducir la mezcla en un troquel y a su compactación mediante una compactadora uniaxial a 6-7 toneladas, manteniendo la presión durante un minuto.

Posteriormente, se sometió a la pastilla a una compactación isostática de 1500 bares de presión durante 5 minutos.

Por último, se sometió a la pastilla a un tratamiento térmico a 1173 K, durante 5 horas.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Difracción de rayos X

Los datos de difracción de rayos X de polvo, figura 5.1(a), obtenidos para las muestras con composición $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ indican, para $0 \leq x \leq 1.5$, la formación de granates de simetría cúbica donde todas las reflexiones se pueden asignar utilizando el grupo espacial $Ia\bar{3}d$, junto con Li_3NbO_4 como impureza minoritaria. Sin embargo, para $x = 2$, el correspondiente difractograma indica la existencia de una transformación estructural de granate de simetría cúbica a granate de simetría tetragonal con grupo espacial $I4_1/acd$. El desdoblamiento característico de las reflexiones (211), (220), (321), y (400), al reducirse la simetría de cúbica a tetragonal para $x = 2$, puede observarse en la figura 5.1(b). Además, como cabía esperar, para valores de x entre 0 y 1.5, se observa un ligero desplazamiento de las reflexiones a menores valores de 2θ , lo que indica que la celda unidad se expande a medida que sustituimos lantano (radio iónico La^{+3} (VIII) = 1.16 Å) por estroncio (radio iónico Sr^{+2} (VIII) = 1.26 Å) (33).

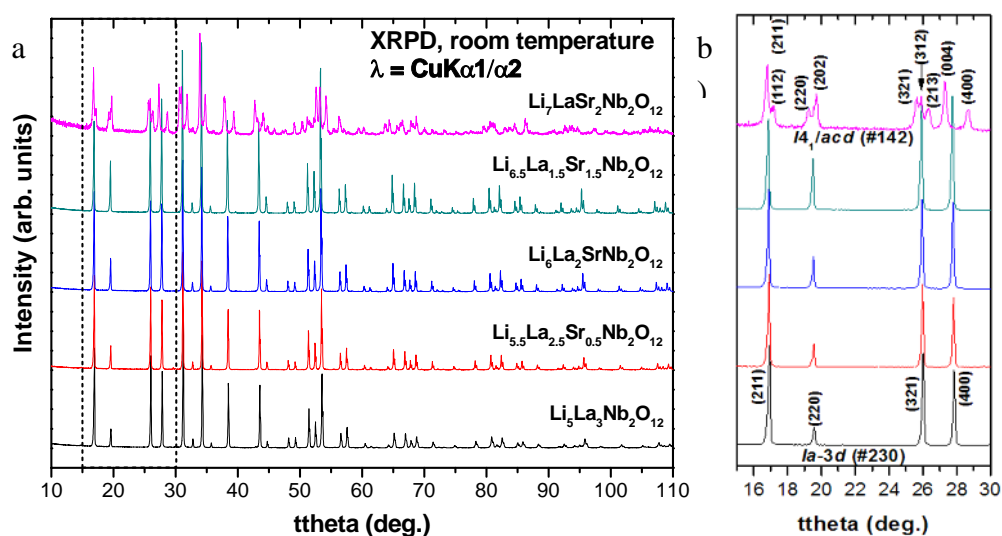


Figura 5.1.- (a) Difractograma de rayos X de la serie $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ con $0 \leq x \leq 2$. (b) Ampliación de la zona situada entre 15 y 30° en 2

Refinamiento de la estructura cristalina mediante el método Rietveld

Teniendo en cuenta los resultados anteriormente comentados se ha realizado el refinamiento Rietveld de la estructura de las muestras $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, con $0 \leq x \leq 2$. Para ello ha sido

necesario establecer modelos estructurales de partida basados en los determinados por Percival y Slater (34) para el granate cúbico y por Awaka *et al.* (35) para el granate tetragonal. Además, en ambos casos (simetría cúbica y tetragonal), ha sido necesario fijar las posiciones atómicas, parámetros de desplazamiento, térmico isotrópico y ocupación correspondientes sitios de los átomos de litio, debido a su bajo poder de *scattering* respecto de los rayos X. Para aplicar el método de *Rietveld* se utilizó el programa *Fullprof* (36).

Los perfiles de difracción experimental y calculado para las muestras con $x = 0, 1$ y 2 pueden observarse en las figuras 5.2, y 5.3, respectivamente. Además, la información estructural obtenida a partir de los refinamientos *Rietveld* se recoge en las tablas 5.1 y 5.2. Los factores de acuerdo correspondientes a los refinamientos, incluidos en la tabla 5.1, indican que tanto los modelos utilizados (R_B) como el proceso de refinamiento (R_p y R_{wp}) son aceptables, teniendo en cuenta que los datos utilizados proceden de un difractómetro convencional de laboratorio, operado con radiación $\text{CuK } 1/2$ y las muestras, en polvo, presentan átomos como muy bajo poder de *scattering* como es el caso del litio.

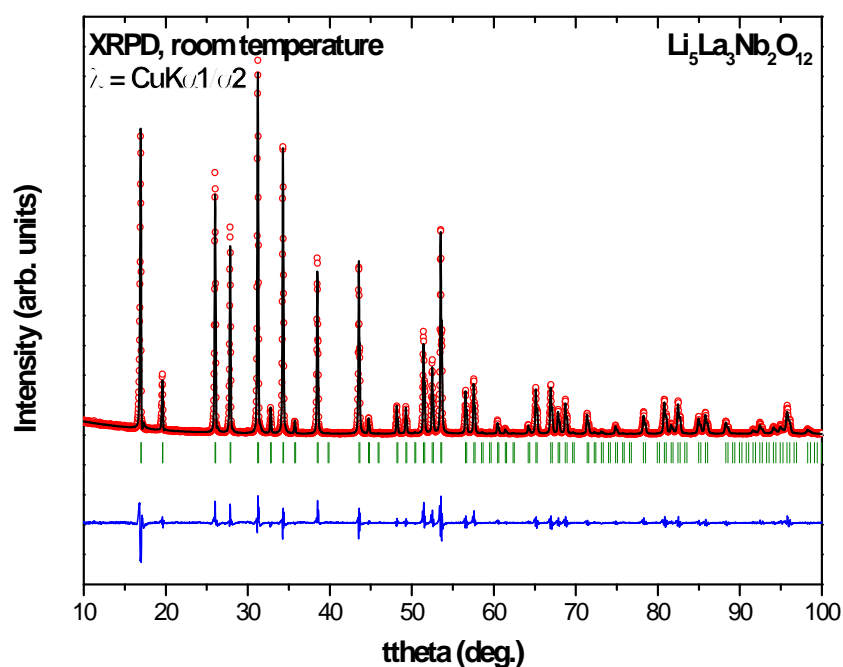


Figura 5.2.- Perfiles de difracción de rayos X de polvo experimental (círculos abiertos), calculado (línea negra) y diferencia (línea azul) para $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ a 300 K. Las líneas verticales indican las reflexiones permitidas en el grupo espacial $Ia\bar{3}d$

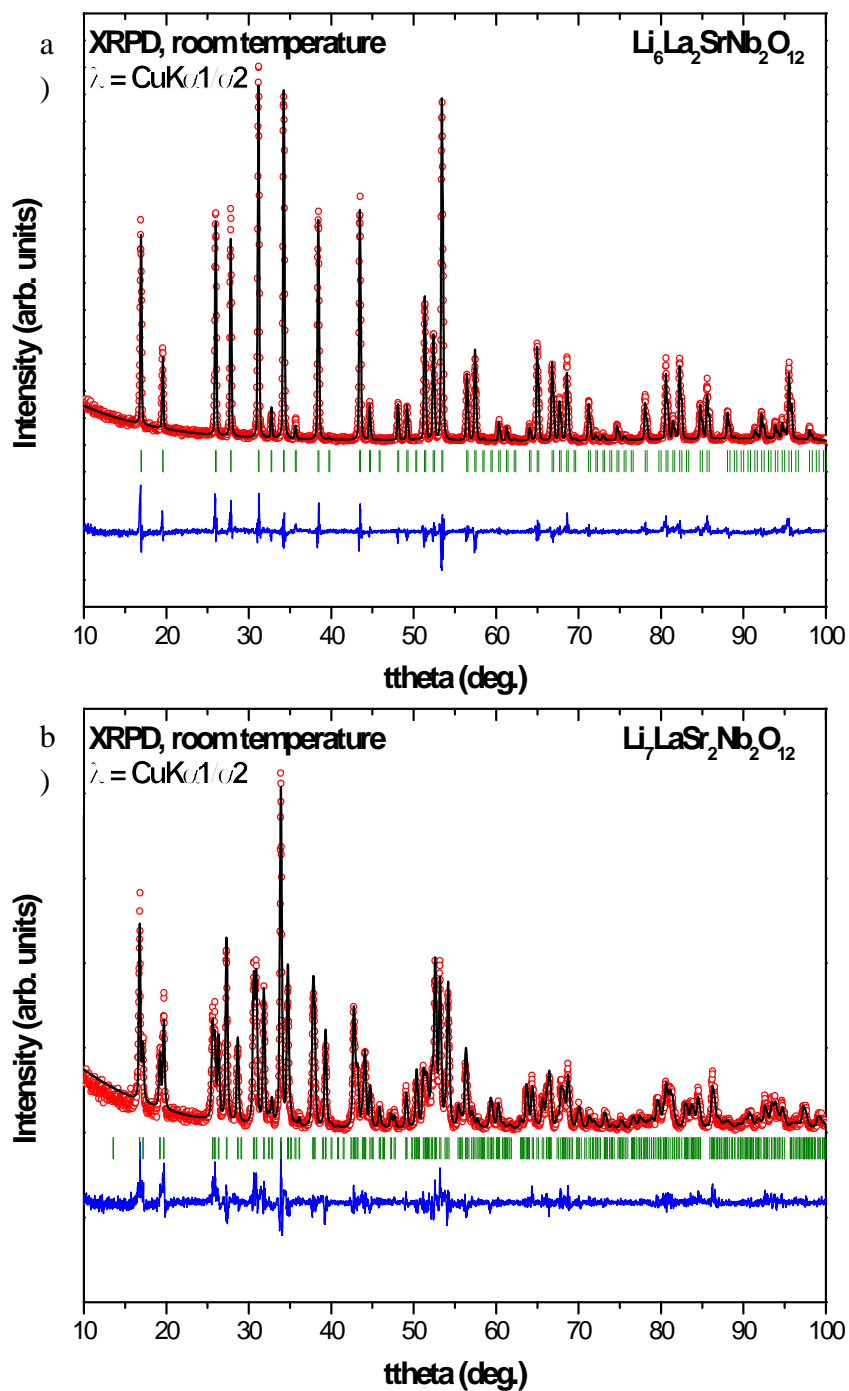


Figura 5.3.- Perfiles de difracción de rayos X de polvo experimental (círculos abiertos), calculado (línea negra) y diferencia (línea azul) para $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_7\text{LaSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ a 300 K. Las líneas verticales indican las reflexiones permitidas en los grupos espacial $Ia\bar{3}d$ (a) y $I4_1/acd$ (b)

Tabla 5.1.- Parámetros de celda unidad, posiciones atómicas y parámetros de desplazamiento térmico isotrópico ($\times 10^2 \text{ \AA}^2$), obtenidos del refinamiento de datos de difracción de rayos X de polvo para $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$ y 2), en simetría cúbica $Ia\bar{3}d$ y tetragonal $I4_1/acd$ a 300 K. Además se incluyen los factores de acuerdo correspondientes a los refinamientos

Composición		x = 0	x = 0.5	x = 1	x = 1.5	x = 2
Simetría		$Ia\bar{3}d$	$Ia\bar{3}d$	$Ia\bar{3}d$	$Ia\bar{3}d$	$I4_1/acd$
a (Å)		12.8029(2)	12.8098(2)	12.8278(2)	12.8443(1)	13.0672(4)
c (Å)						12.4568(5)
V (Å ³)		2098.58(5)	2101.98(5)	2110.86(5)	2119.00(4)	2127.02(13)
La,Sr(1)	$n_{\text{Sr}(1)}$	0	0.1	0.28	0.49	0.72
	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	0.47(3)	0.85(5)	0.88(4)	1.26(5)	1.59(19)
La,Sr(2)	$n_{\text{Sr}(2)}$					0.46
	x/a					0.1269(3)
	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$					2.60(11)
Nb	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	0.84(5)	0.93(8)	0.77(6)	0.89(6)	1.45(11)
O(1)	x/a	0.2850(4)	0.2808(4)	0.2820(4)	0.2808(4)	-0.0313(12)
	y/b	0.1022(4)	0.1058(5)	0.1084(4)	0.1094(4)	0.0493(12)
	z/c	0.1977(5)	0.2014(5)	0.2021(4)	0.2023(4)	0.1433(12)
	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	0.09(16)	0.4(2)	0.99(18)	2.24(20)	3.1(3)
O(2)	x/a					0.0455(12)
	y/b					0.8624(14)
	z/c					0.5394(11)
	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$					3.1
O(3)	x/a					0.1334(16)
	y/b					0.0339(12)
	z/c					0.4527(11)
	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$					3.1
$R_{\text{Bragg}} (\%)$		5.09	8.30	6.63	7.46	10.4
$R_{\text{p}} (\%)$		10.5	9.12	9.76	12.4	13.3
$R_{\text{wp}} (\%)$		14.2	11.9	12.8	15.5	17.2
χ^2		6.00	2.49	3.11	7.00	2.35

$n_{\text{Sr}(1)} + n_{\text{Sr}(2)} = \text{contenido en Sr}$

Los parámetros de celda refinados, recogidos en la tabla 5.1 y representados en la figura 5.4 (panel superior), muestran como a medida que el catión lantano es sustituido por estroncio (r.i. $\text{La}^{+3} < \text{r.i. Sr}^{+2}$), se produce la expansión de la celda unidad hasta que para $x > 2$ tiene lugar la transición estructural comentada, de granate cúbico $Ia\bar{3}d$ ($a=b=c$) a granate tetragonal $I4_1/acd$ ($a=b < c$).

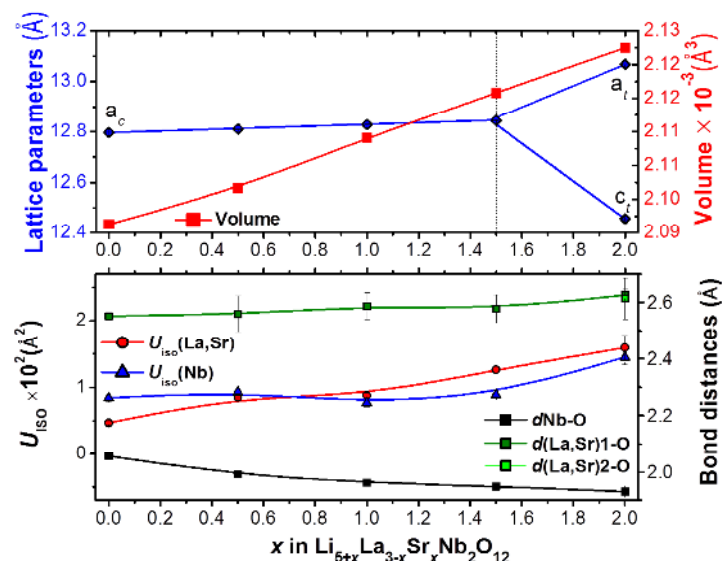


Figura 5.4.- Variación en función de la composición de los parámetros de celda, volumen, distancias de enlace ($d\text{Nb-O}$, $d\text{La,Sr-O}$), y parámetros térmicos isotrópicos. Las líneas son únicamente guía para el ojo

La estructura cristalina correspondiente a estos materiales tipo granate (cúbico y tetragonal), representada en la figura 5.5, puede describirse de forma general como un armazón tridimensional formado por biesfenoides de lantano (estroncio), y octaedros de niobio. Los átomos de litio constituyen la especie móvil en este material y se sitúan en tetraedros y octaedros parcialmente ocupados, lo que posibilita el movimiento en diferentes direcciones.

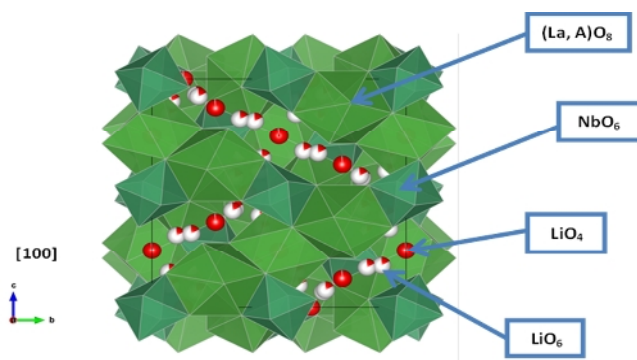


Figura 5.5.- Estructura cristalina correspondiente al granate cúbico $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$). Se indican los poliedros de coordinación correspondientes a lantano (estroncio), y niobio. Las esferas parcialmente coloreadas representan los sitios tetraédricos y octaédricos correspondientes al litio. Ña colocación parcial en rojo indica la ocupación promedio del sitio

Teniendo esta estructura formada inicialmente por litio, lantano, niobio y oxígeno como se ha mencionado en el párrafo anterior. Vamos a analizar particularmente cada átomo y cuáles son sus consecuencias y transformaciones a medida que se aumenta la cantidad de Sr.

En el caso del Li, se tienen dos clases, una localizada en un tetraedro (Li(1)) con NC = 4, y la segunda localizada en un octaedro (Li(2)) con NC = 6. En la tabla 5.1 se muestra el porcentaje de litio que hay dentro del poliedro localizado n_{Tetra} y a continuación se muestra el parámetro de desplazamiento isotrópico U_{iso} (\AA^2). Estos dos tipos de litio caracterizan a los compuestos $x = 0, 0.5, 1, 1.5$. Sin embargo, en el último compuesto al producirse un cambio de simetría se tiene un tercer tipo, que se sitúa en un nuevo octaedro (NC = 6) menos regular que el anterior, por lo tanto se tiene un conjunto de un litio tetraédrico, otro octaédrico y otro octaédrico menos regular.

El bisfenoide de La/Sr con un NC = 8, y un octaedro de niobio con NC = 6. Referente a los litios tenemos un tetraedro con NC = 4, y un octaedro regular con NC = 6.

Pero según se incrementa la cantidad de estroncio, la de lantano disminuye. Estructuralmente, cuando tenemos una composición formada únicamente por lantano, es decir, $x = 0$, se presenta un bisfenoide regular constituido por átomos de lantano. Con el incremento de esa cantidad de estroncio los sitios ocupados por lantano van siendo rellenos por estroncio, y en consecuencia de que este tengo un radio atómico mayor, las distancias La(Sr)-O se incrementan. Estas distancias vienen indicadas por $d_{\text{La,Sr}(1)}$ (\AA). Cuando se produce el cambio de simetría se produce un desdoblamiento del bisfenoide. Esto implica que se presentan dos bisfenoides, uno regular que ya ha sido previamente explicado y otro irregular que posee una distribución de cuatro pares de átomos con distancias iguales como puede ser observado en la tabla 5.2.

Por lo tanto para poder hallar la distorsión existente en este nuevo bisfenoide respecto a uno de carácter regular, se puede hallar el promedio de distancias $\langle d_{\text{La,Sr}(1)} \rangle$ que indica la distancia media entre todas las distancias. Finalmente se indica la distorsión existente de nuestro bisfenoide $\langle d_{\text{La,Sr}(1)} \rangle$.

En el caso del Nb sucede lo mismo, está situado en una posición octaédrica correspondiente a un octaedro regular debido a su número de coordinación igual a 6 en los cuatro primeros compuestos. Sin embargo en el último, se presenta una distorsión con lo que el octaedro se deforma desarrollando un octaedro no regular, con distancias iguales por grupos de dos, es decir, hay tres grupos con distancias interatómicas iguales. Se observa que la distancia promedio va reduciéndose y entendiéndolo desde un sentido físico, se observa que a medida que los bisfenoides del La-Sr van aumentando el tamaño, el octaedro de Nb va disminuyendo para ceder el espacio necesario.

Con el O, ocurre lo mismo, lo tenemos en las mismas posiciones en los tres primeros compuestos, pero en el cambio de simetría aparecen dos nuevos tipos de O localizados en los nuevos poliedros que han sido creados con el fin de situar los nuevos átomos.

Tabla 5.2.- Estimación de las distancias de enlace de la serie $Li_{5+x}La_{3-x}Sr_xNb_2O_{12}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$ y 2). d_{Nb} y $d_{La,Sr}$ indican las distancias de enlace Nb-O y La[Sr]-O, respectivamente. También se incluyen Las distorsiones de los poliedros de coordinación (δ), de niobio, lantano y estroncio

Composición	x = 0	x = 0.5	x = 1	x = 1.5	x = 2
Simetría	$Ia\bar{3}d$	$Ia\bar{3}d$	$Ia\bar{3}d$	$Ia\bar{3}d$	$I4_1/acd$
d_{Nb} (Å)	6×2.056(6)	6×1.991(6)	6×1.962(5)	6×1.948(5)	2×1.893(20) 2×1.941(15) 2×1.956(18)
$\langle d_{Nb} \rangle$ (Å)					1.930
δ_{Nb} (%)					0.020
$d_{La,Sr(1)}$ (Å)	4×2.522(6) 4×2.583(6)	4×2.494(6) 4×2.624(6)	4×2.531(5) 4×2.644(5)	4×2.521(5) 4×2.636(5)	4×2.589(15) 4×2.664(16)
$\langle d_{La,Sr(1)} \rangle$ (Å)	2.552	2.559	2.587	2.578	2.626
$\delta_{La,Sr(1)}$ (%)	0.014	0.064	0.048	0.050	0.020
$d_{La,Sr(2)}$ (Å)					2×2.541(16) 2×2.565(14) 2×2.622(20) 2×2.724(18)
$\langle d_{La,Sr(2)} \rangle$ (Å)					2.613
$\delta_{La,Sr(2)}$ (%)					0.072

$$\delta = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1,n} \left(\frac{d_i - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right)^2 \right] \times 100; n = \# \text{ vértices en el poliedro de coordinación}$$

Como conclusión general y resumen del capítulo, se muestra que para los compuestos $x = 0, 0.5, 1$ y 1.5 se presenta una simetría cúbica con grupo espacial $Ia\bar{3}d$, sin embargo para $x = 2$, se produce un cambio a simetría tetragonal con $I4_1/acd$. Esta nueva simetría presenta una estructura con un desdoblamiento de los poliedros existentes, que incrementa, en general, las distancias interatómicas produciendo un aumento de volumen de la celda como se ha visto en la figura 5.4.

5.2 Microscopía electrónica de barrido

En este capítulo se estudiará la homogeneidad de las muestras a nivel microestructural y composicional. Para ello se realizará un examen mediante microscopía electrónica de barrido y un microanálisis por Rayos-X.

Para proceder a su estudio las muestras fueron recubiertas con carbono, en lugar de oro, debido a que este elemento interfiere con el niobio.

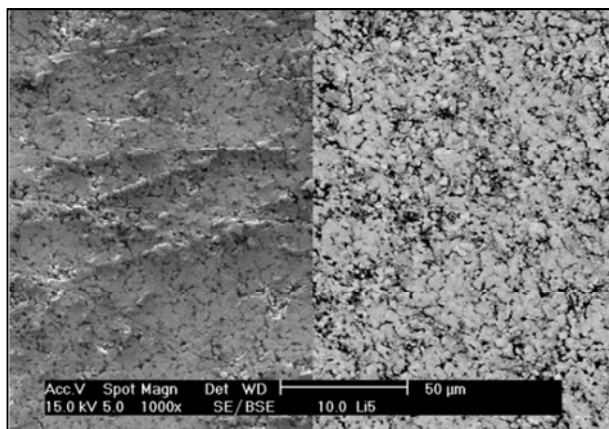
A continuación, en la figura 5.6 se muestran las micrografías de las diferentes muestras de la serie. Las imágenes de la izquierda han sido tomadas con el detector de electrones secundarios, SE, y las de la derecha mediante electrones retrodispersados, BSE. Estas imágenes fueron tomadas a 1000 aumentos y fueron previamente pulidas para su observación.

Se pueden observar zonas planas en las muestras que son debidas al pulido superficial y otras con relieve que están asociadas al desprendimiento de granos durante la operación de pulido. Las zonas oscuras tanto en las imágenes de SE como BSE están asociados a la presencia de poros.

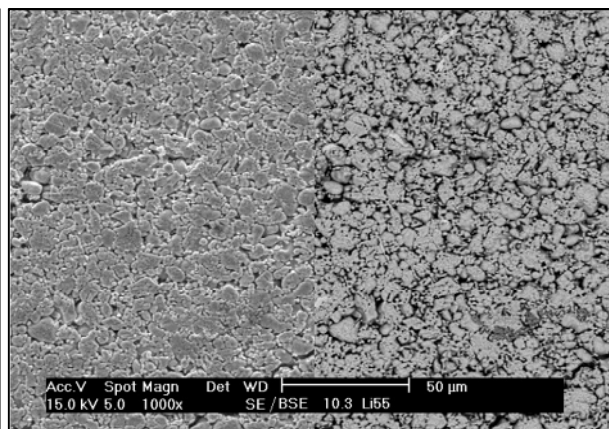
En la figura 5.6, se puede observar, en un principio, una homogeneidad en cuanto a la morfología con granos equiaxiales, en los que el análisis composicional realizado por EDS en diferentes granos mostró que, de carácter general, los granos en cada una de las muestras no presentaban variaciones respecto a los otros, es decir, poseen la misma composición.

Además se puede ver como la sinterización del compuesto $x = 2$, presente una sinterización más completa que el resto, así como algunos granos que han experimentado un mayor crecimiento, esto podría ser debido a que la adición de estroncio produjera un efecto fundente. Esto podría implicar, tal y como afirma Ramaswamy et Al. (37), la presencia de una conductividad gobernada por "bulk" al haber una mejor sinterización.

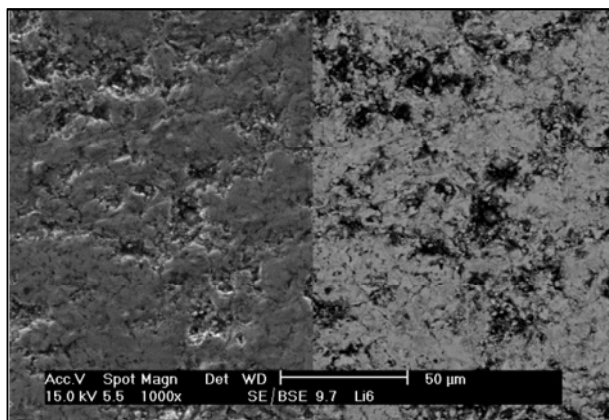
$X = 0$



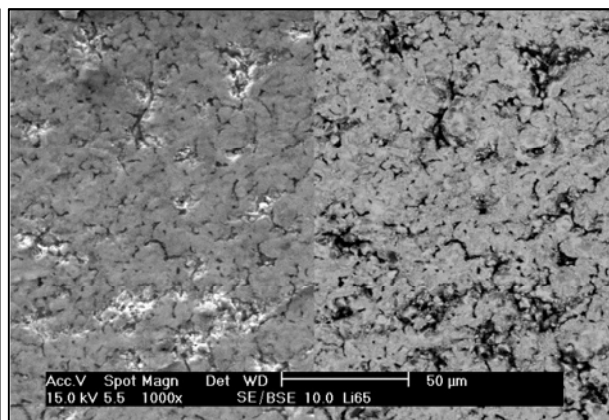
$X = 0.5$



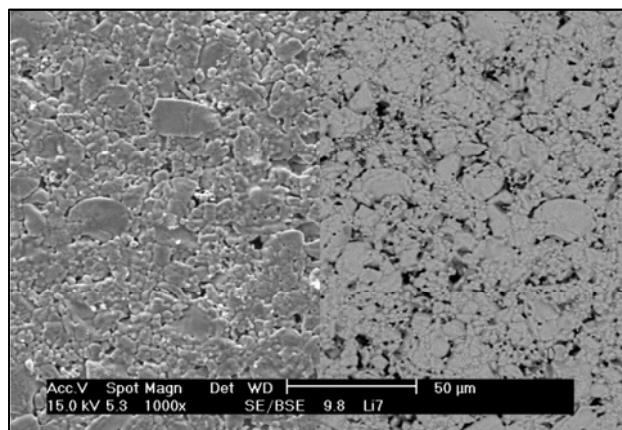
$X = 1$



$X = 1.5$



$X = 2$



$X = 3$

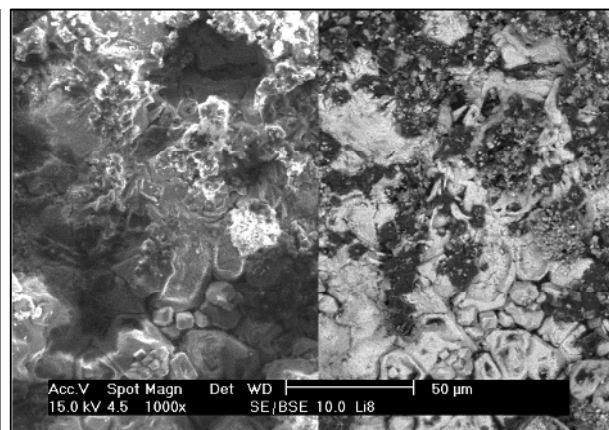


Figura 5.6.- Las figuras mostradas son los compuestos de todo el sistema, tenemos una imagen compuesta por SE (izquierda) y BSE (derecha)

Por último mencionar, que como se indicó previamente en este informe, en composiciones para $x > 2$, aparecen fases secundarias como se observa en la muestra $\text{Li}_8\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, lo que indica que el límite de solubilidad de la solución sólida es $x = 2$. Al final de este capítulo se hará una breve mención a este caso aislado.

A modo de ejemplo, se presenta en la figura 5.7, un detalle de la microestructura de estos materiales donde se aprecia la homogeneidad microestructural, compuesta por homogénea estructura de granos equiaxiales, patrón común que se observa en todas las muestras. Pero además podemos contar con características propias de cada muestra cómo se explicará a continuación.

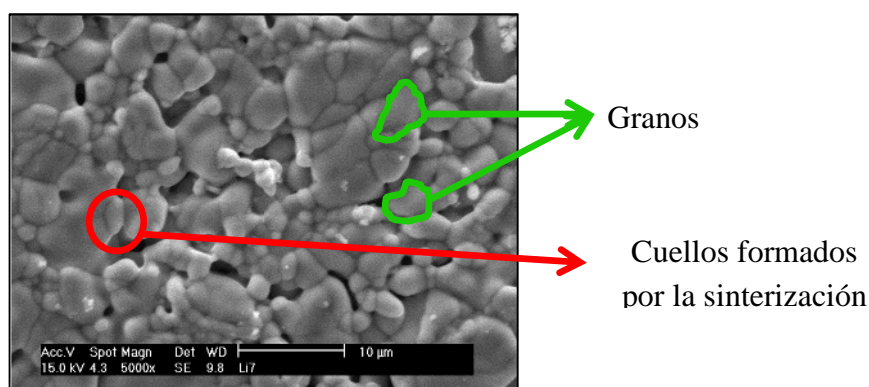


Figura 5.7.- Representación de la estructura de grano equiaxial en la muestra $\text{Li}_7\text{Sr}_2\text{LaNb}_2\text{O}_{12}$ a 5000 aumentos en SE

En la figura 5.8 y para corroborar que tenemos una estructura homogénea se muestra la estructura perteneciente a la muestra $x = 1.5$, en la que se aprecia la misma estructura homogénea observada en las figuras anteriores. Destacar la formación de granos de varios tamaños, prevaleciendo una diferenciación entre una estructura de granos de tamaño más reducido y otros de mayor tamaño, pero con una composición idéntica.

A modo de resumir la morfología, la serie está caracterizada por una estructura homogénea bimodal compuesta por granos de tamaño pequeño y grande tamaño, localizados en un rango entre 2 a $10\ \mu\text{m}$.

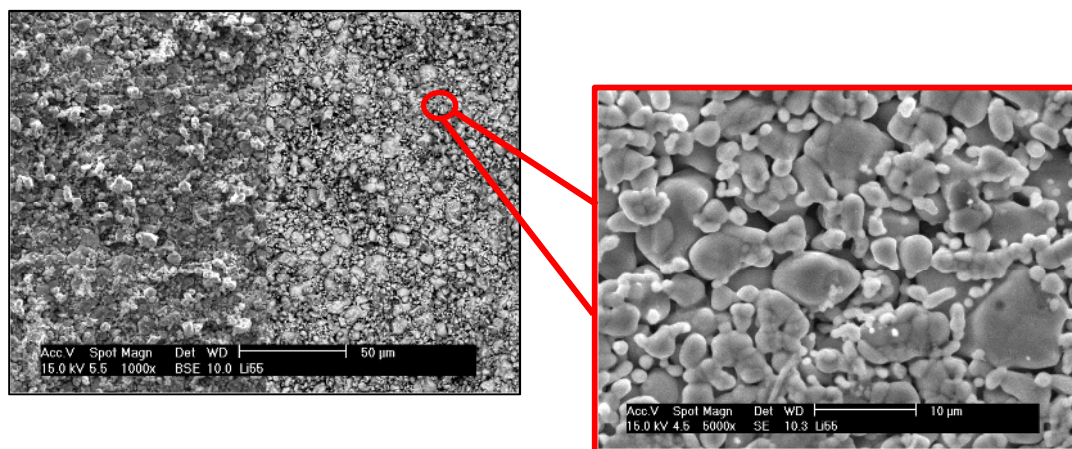


Figura 5.8.- Ampliación de la muestra $\text{Li}_{5.5}\text{La}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ realizada a 1000 aumentos (izquierda) y 5000 (derecha) detallando su estructura morfológica

Para completar el análisis morfológico se recurrió al análisis de rayos X mediante EDS. A continuación, se muestran la figura 5.9 que contiene las tablas con los datos recogidos en los microanálisis de rayos X, realizados en el SEM.

Para hacer estos cálculos nos hemos basado en que la cantidad estequiométrica de niobio permanece constante y de valor inalterable.

Esta serie de medidas recogidas en las tablas de la figura 5.9 son el resultado de la elección aleatoria de medidas sobre granos aleatoriamente elegidos pertenecientes a cada una de las muestras con el fin de realizar un análisis fiable y óptimo.

Las tablas de la figura 5.9 están compuestas por una serie de elementos que son posibles de ver mediante microscopía electrónica de barrido como el Sr, Nb o el La. Como se ha indicado con anterioridad, los elementos ligeros como el Li y O no se han considerado por su bajo peso atómico, imposible de analizar mediante esta técnica.

Los valores resaltados en amarillo indican cuál es la media de la división de la cantidad de niobio entre la de lantano/estroncio experimental. El resultado situado debajo, indica cuál es la composición media estequiométrica experimental del compuesto. Este último resultado es el resultante de dividir la cantidad estequiométrica de Nb, es decir, 2, entre el anterior (basándose en la hipótesis de que el niobio es utilizado como elemento referente y de valor fijo). Los resaltados en rojo expresan la fórmula estequiométrica experimental que se obtuvo del compuesto.

Li₅La₃Nb₂O₁₂			Li_{5.5}La_{2.5}Sr_{0.5}Nb₂O₁₂				
Nb*	La*	Nb/La	Nb*	La*	Sr*	Nb/La	Nb/Sr
16,73	24,5	0,682857	17,37	21,61	5,77	0,803795	3,010399
16,18	24,24	0,667492	16,12	19,77	5,31	0,815377	3,035782
15,68	23,76	0,659933	16,59	20,26	5,46	0,818855	3,038462
16,65	25,27	0,658884	15,07	17,88	4,83	0,842841	3,120083
14,97	23,41	0,63947	14,43	17,07	4,61	0,845343	3,130152
16,8	23,79	0,706179	16,64	19,43	5,72	0,856408	2,909091
15,9	23,5	0,676596	15,73	18,47	5,29	0,851651	2,973535
		0,670202				0,833467	3,031072
		2,984177				2,399615	0,659833
		Li₅La₃Nb₂O₁₂				Li_{5.66}La_{2.4}Sr_{0.66}Nb₂O₁₂	

Li₆La₂Sr₁Nb₂O₁₂					Li_{6.5}La_{1.5}Sr_{1.5}Nb₂O₁₂				
Nb*	La*	Sr*	Nb/La	Nb/Sr	Nb*	La*	Sr*	Nb/La	Nb/Sr
17,57	16,79	9,41	1,046456	1,867163	16,61	12,47	13,83	1,331997	1,201012
15,21	14,47	8,23	1,05114	1,848117	15,23	11,41	12,02	1,334794	1,267055
16,23	15,43	8,4	1,051847	1,932143	16,77	12,32	13,73	1,361201	1,221413
16,11	15,19	9,78	1,060566	1,647239	16,09	11,37	12,82	1,415128	1,25507
17,49	17,69	9,77	0,988694	1,790174	16,51	12,34	13,5	1,337925	1,222963
15,35	15,12	8,65	1,015212	1,774566	15,28	11,2	12,3	1,364286	1,242276
14,68	14,92	8,46	0,983914	1,735225	16,37	11,56	13	1,41609	1,259231
14,02	13,82	8,08	1,014472	1,735149	16,85	13,23	13,86	1,273621	1,215729
			1,026538	1,791222				1,35438	1,235594
			1,948297	1,116556				1,47669	1,618655
			Li_{6.1}La_{1.9}Sr_{1.1}Nb₂O₁₂					Li_{6.6}La_{1.4}Sr_{1.6}Nb₂O₁₂	

Li₇La₁Sr₂Nb₂O₁₂				
Nb*	La*	Sr*	Nb/La	Nb/Sr
15,59	8,36	16,99	1,864833	0,917599
15,19	7,64	16,48	1,98822	0,921723
18,49	9,95	19,63	1,858291	0,941926
14,43	7,68	14,82	1,878906	0,973684
17,74	9,17	18,97	1,934569	0,935161
16,84	9,73	17,55	1,73073	0,959544
18,76	9,96	19,41	1,883534	0,966512
			1,877012	0,945164
			1,065523	2,116035
			Li_{7.1}La_{1.1}Sr_{2.1}Nb₂O₁₂	

Figura 5.9.- Tablas resultantes del estudio de la composición de las muestras mediante rayos X en SEM. (*) Medido en % atómico

En la gráfica de la figura 5.10 se observa la evolución real de los valores de la composición experimental que se han obtenido por EDS de lantano y estroncio, es decir, los que se poseen las muestras. Se puede observar como los valores experimentales se ajustan perfectamente a la línea recta calculada por los valores teóricos. Se observa también como la cantidad de niobio permanece constante en todas las muestras.

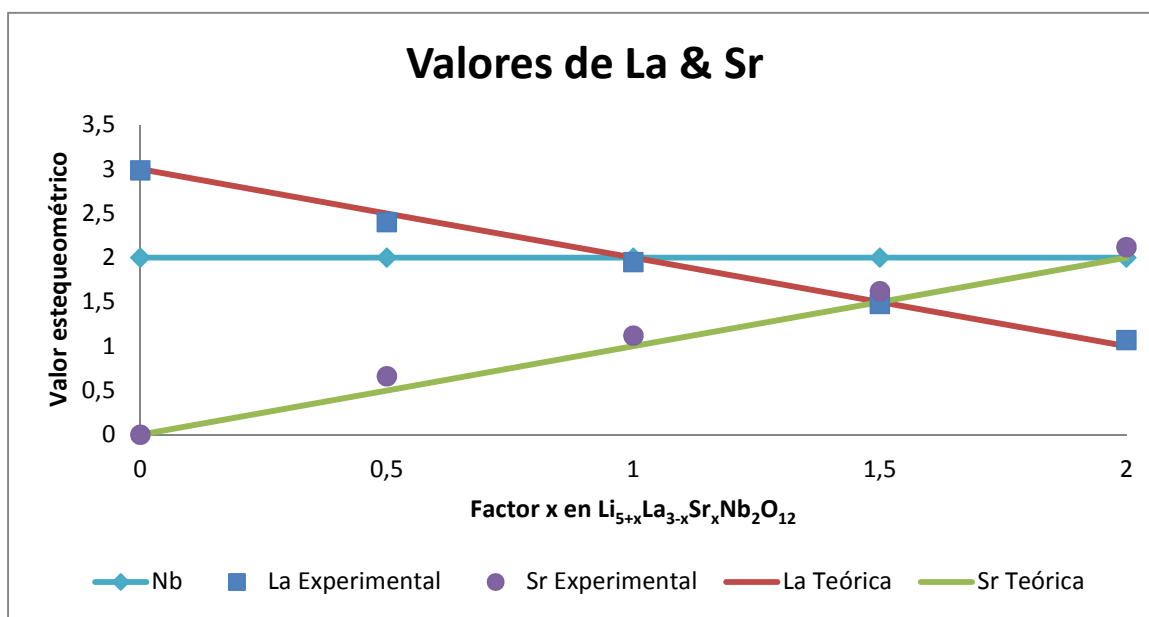


Figura 5.10.- Gráfica de la relación de Nb con La y Sr tomadas de las muestras en puntos aleatorios y calculadas posteriormente en las tablas de la figura 5.9

Una vez analizada la fase principal se estudiarán las pequeñas impurezas, observadas en alguna de las muestras mientras se realizó el SEM.

En la muestra $\text{Li}_7\text{LaSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ se observa una pequeña impureza, que está presente en la matriz homogénea en un ratio menor del 3%. Este tipo de impureza puede observarse en la figura 5.11, que fue tomada en una zona donde se puede apreciar con total nitidez.

En la figura 5.11, se observa claramente la impureza formada por partículas de contraste claro (izquierda superior), las cuales muestran en el análisis que se trata de algún compuesto basado en estroncio y niobio (sin descartar el litio, que no es posible analizar), mientras que en la partícula central, de contraste más oscuro, (derecha inferior), se deduce que se trata de algún óxido de niobio, puede que en estado elemental como Nb_2O_5 o alguna otra composición con litio.

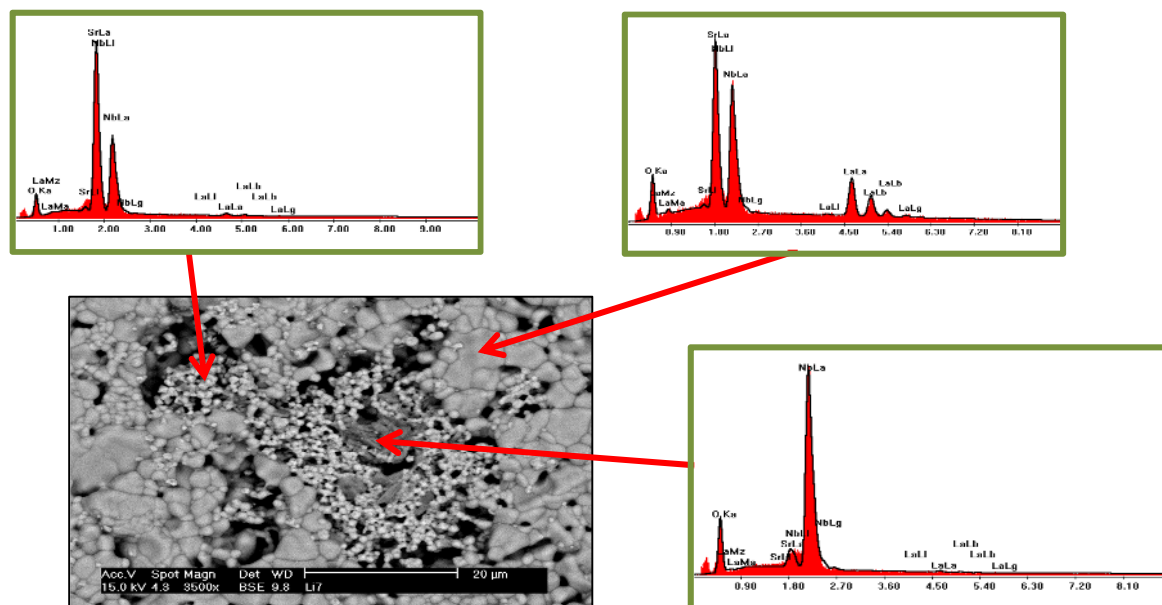


Figura 5.11.- Análisis SEM y EDS de los tres tipos de superficies halladas en la microestructura del compuesto $\text{Li}_7\text{LaSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$

Destacar que, en la última composición $\text{Li}_8\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (libre de lantano), se aprecia como en la muestra se tiene una fase totalmente distinta de las anteriores. En la figura 5.12 se observa la fase heterogénea obtenida. Por lo que a consecuencia, esta muestra es inviable para el estudio porque no posee una relación con el sistema a estudiar.

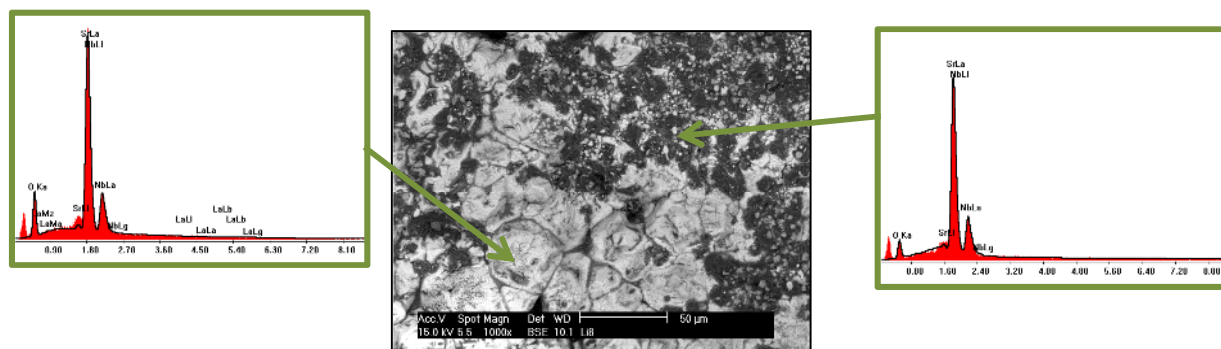


Figura 5.12.- Se puede observar las impurezas del compuesto $\text{Li}_8\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, y un microanálisis de rayos X a sus lados

Como conclusión general y resumen del capítulo, se observa que todos las muestras presentan una estructura homogénea compuesta por granos equiaxiales, excepto la muestra $x = 3$, que presenta fases secundarias. Se tiene, por tanto, una serie de muestras en las que se ha obtenido la misma fase, que se ajusta perfectamente a los valores teóricos previamente calculados y mostrados en la figura 5.10.

5.3 Conductividad

En primer lugar, se analizará cada uno de los materiales preparados de forma independiente, y después se compararán entre ellos a partir de la determinación de la energía de activación para observar su evolución en función del Sr añadido.

- $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0$)

Para analizar la muestra, tomamos como referencia las representaciones siguientes donde en la primera tenemos representada la impedancia compleja (Z'' vs Z').

En la figura 5.13 se muestra que a 518 °C, los diagramas de Nyquist consisten en dos semicírculos. El de baja frecuencia debe estar asociado al borde de grano, mientras que el de alta frecuencia correspondería al “bulk” o interior del grano.

Esta información, puede ser contrastada con las otras dos representaciones de la figura 5.13, la segunda, que nos indica como varía la conductividad en función de la frecuencia (Y' vs f). Y la tercera, corresponde a la capacidad frente a la frecuencia (E' vs f), que en el caso de la conductividad a dicha temperatura se observa claramente dos plateaus, uno a baja frecuencia y otro a alta frecuencia que corresponde a borde de grano y “bulk”, respectivamente.

En el resto de temperaturas, los dos semicírculos no se definen tan claramente y el resultado es un único semicírculo muy achatado. En los diagramas de conductividad frente a la frecuencia (Y' vs f) se distingue claramente una región independiente de la frecuencia. Esto es debido a que las dos contribuciones de borde de grano y “bulk” coinciden en el espacio frecuencia.

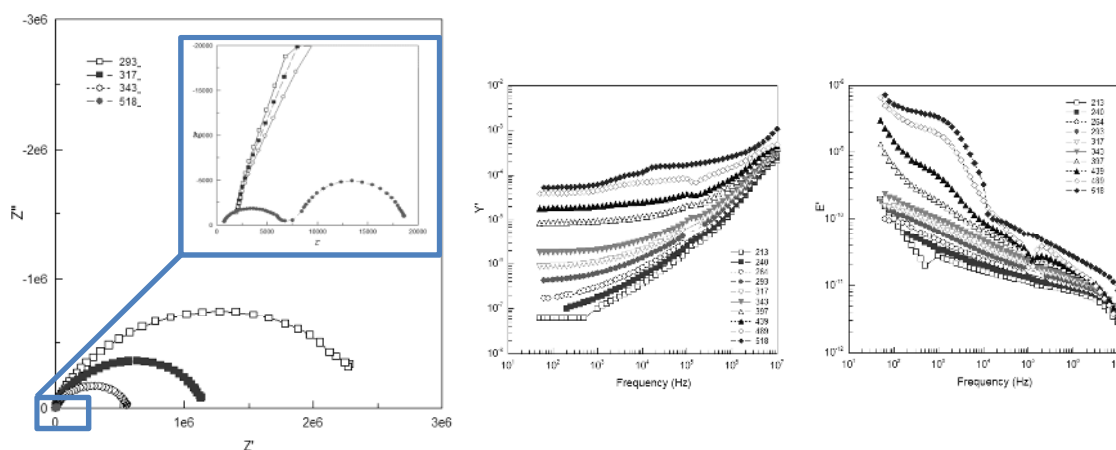


Figura 5.13.- Representaciones de los diagramas de impedancia compleja (Z'' vs Z'), conductividad frente a frecuencia (Y' vs f) y capacidad frente a frecuencia (E' vs f)

Basándonos en la figura 5.14 donde sólo se podría distinguir un máximo de Z'' , se analiza este suceso para corroborar que se trata de un efecto a baja frecuencia con la representación de la

izquierda. Se observa que en la impedancia compleja se produce un pico que coincide con la frecuencia del máximo del semicírculo de la representación anterior a esta misma temperatura.

En cambio, para la temperatura $T = 518\text{ }^{\circ}\text{C}$, se tienen dos máximos, cada uno de ellos corresponde a los máximos de los semicírculos representados en el gráfico de la impedancia compleja (Z'' vs Z'). El segundo máximo, a altas frecuencias, concuerda con la conductividad gobernada por interior de grano o “bulk”.

A partir de los gráficos de conductividad vs frecuencia (Y' vs f) se obtuvieron los valores de conductividad dc (o en continua). Estos se tomaron de la zona independiente con la frecuencia.

En la figura 5.14 se han representado estos valores de conductividad dc en función de la temperatura de tipo Arrhenius.

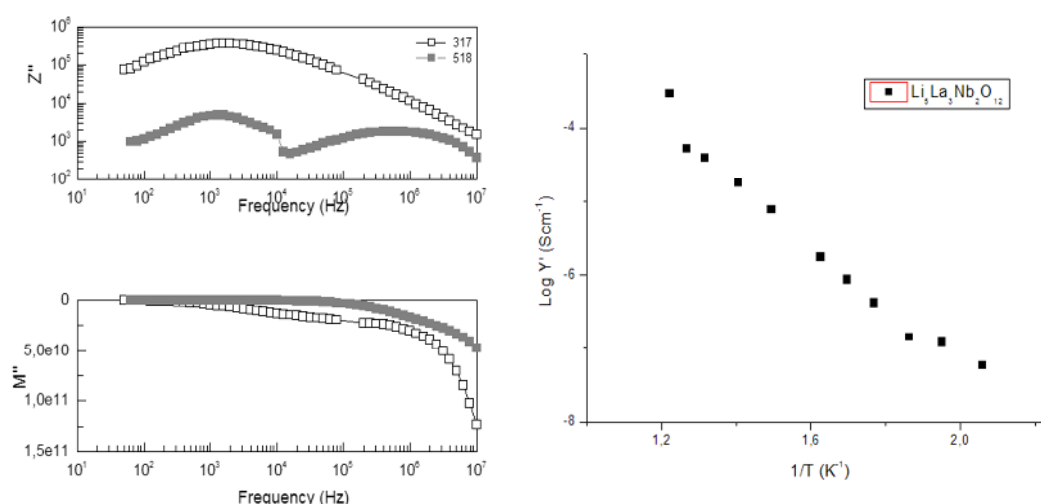


Figura 5.14.- Representaciones de los diagramas de impedancia imaginaria frente a la frecuencia (Z'' vs f), del módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) y del Log (Y') frente a $1000/T$

A partir de la pendiente de la curva en esta gráfica se puede obtener la energía de activación. El resultado obtenido es 0.839 eV.

Esta energía de activación, es bastante superior a la obtenida por otros autores como W.G.Wang et al. (38) la cual tiene un valor de 0.56 eV y es consecuencia de que la conductividad está fuertemente gobernada por la frontera de grano. Así mismo los valores de conductividad también son elevados. Esto se debe a que tenemos una cerámica de mala calidad para la propiedad de conducción iónica.

- $\text{Li}_{5.5}\text{La}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.5$)

En el segundo compuesto, se añadió una pequeña cantidad de litio y estroncio reduciendo la cantidad en lantano. Además como el Sr^{2+} tiene un radio iónico prácticamente igual al del La^{3+} es de esperar que estén en la misma posición, por lo que con esta sustitución estamos incrementando el contenido en Li dentro del compuesto. Es por ello por lo que cabría esperar que se debiera incrementar la conductividad al aumentar el número de portadores. Se representan las mismas representaciones con el fin de tener una visión global de todos los compuestos.

En la figura 5.15, y al igual que en la muestra anterior se observa como los semicírculos de impedancia en los diagramas de Nyquist se hacen más pequeños a medida que aumenta la temperatura. Este descenso de la impedancia con la temperatura se observa también en la representación de la parte real de la admitancia (Y') con la frecuencia.

También se ha representado la variación de la capacidad con la frecuencia. No se ha observado un plateau claramente diferenciado y además los valores de la capacidad no tienen valores de picofaradios por lo que no se puede atribuir la conductividad al interior de grano.

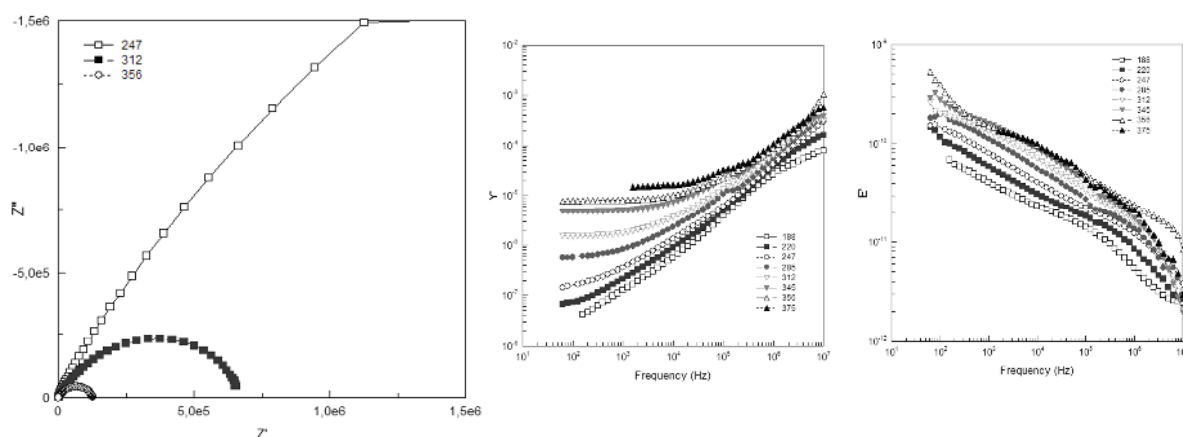


Figura 5.15.- Representaciones de los diagramas de impedancia compleja (Z'' vs Z'), conductividad frente a frecuencia (Y' vs f) y capacidad frente a frecuencia (E' vs f)

Esto se debe a los mismos problemas comentados en el compuesto anterior. Tenemos una conductividad fuertemente gobernada por borde de grano, la cual es predominante. Sin embargo al analizar la energía de activación, se visualiza una pequeña reducción, lo que indica que aunque no se es capaz de diferenciar dos semicírculos en la representación de la impedancia compleja (Z'' vs Z'), se puede intuir que se empieza a tener una conductividad de “bulk” más presente en el compuesto.

Como en el caso anterior, al realizar el análisis de la figura 5.16, se observa un pico a frecuencias bajas, que puede ser observado en la representación del módulo frente a la frecuencia (M'' vs f) para una temperatura $T = 247$ °C. Se observa como se va desplazando hacia frecuencias más altas debido a que la conductividad empieza a ser gobernado por “bulk”.

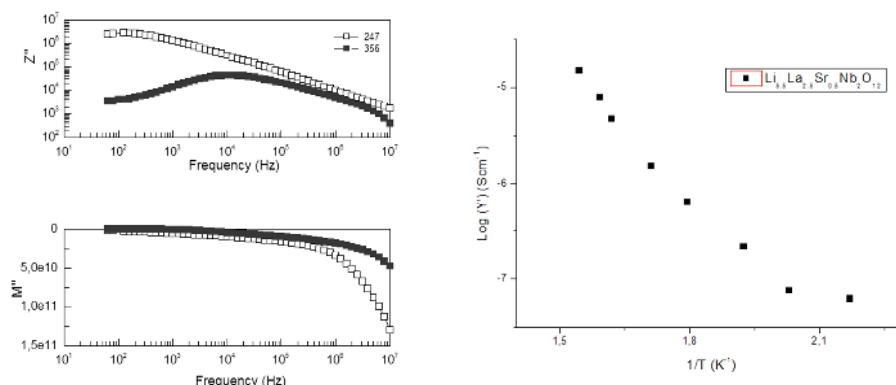


Figura 5.16.- Representaciones de los diagramas de impedancia imaginaria frente a la frecuencia (Z'' vs f), del módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) y del Log (Y') frente a $1000/T$

Siguiendo el procedimiento aplicado a los resultados del compuesto anterior, se han obtenido los valores de la conductividad dc del gráfico de conductividad frente a la frecuencia (Y' vs f) y se calculó la energía de activación. Se aprecia una reducción de la energía de activación referido al compuesto anterior, que esta vez alcanza el valor de $E_a = 0.789$ eV. Esta energía sigue siendo bastante alta comparada con la referencia que se ha usado en el compuesto anterior. Esto conlleva al resultado de que se necesita una temperatura menor para activar el compuesto y hacerlo conductor. Esto se debe a que la conductividad de borde de grano está reduciéndose en favor de la de “bulk”.

- $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 1$)

En este compuesto se siguió añadiendo mayor cantidad de Sr por lo que los resultados que se puede predecir que seguirá incrementándose la conductividad gobernada por “bulk”, pero a continuación se hará un análisis más detallado.

La figura 5.17 muestra la representación de la impedancia en el plano complejo (Z'' vs Z') a diferentes temperaturas. Al aumentar la temperatura se reduce el arco de impedancia como consecuencia de que aumenta la conductividad de la muestra. Por lo que se ha ampliado tres aumentos para poder apreciar todas las temperaturas. Además se puede hacer una estimación de la existencia de la resistencia de “bulk” y de borde de grano, así como la impedancia de Warburg.

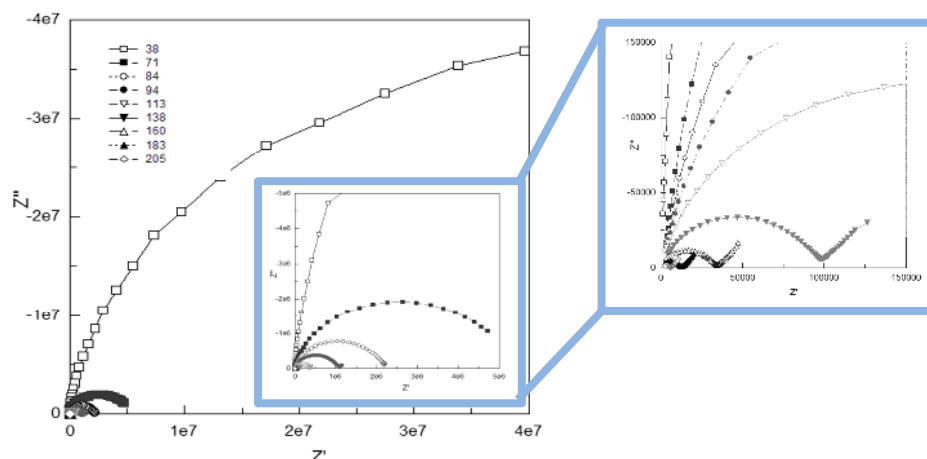


Figura 5.17.- Representación del diagrama de impedancia compleja (Z'' vs Z') con diferentes ampliaciones

En la figura 5.18 se muestra la variación de la conductividad con la frecuencia (Y' vs f) a diferentes temperaturas, se observa una zona donde la conductividad es independiente de la frecuencia lo que indica que es una verdadera conducción dc o de continua. Sin embargo al aumentar la frecuencia en muestras medidas a baja temperatura tenemos un incremento más significado de conductividad que a altas temperaturas.

En el gráfico de la derecha, de la capacidad, se observa como la capacidad de la muestra a bajas temperaturas tiene valores de 10^{-12} F, que según se expresó en la parte teórica de este proyecto se refiere a una conducción gobernada por “bulk”, independiente de la frecuencia. Pero a altas temperaturas empieza a aparecer una fuerte dispersión en la zona de bajas frecuencias que también aparece en la curva de admitancia.

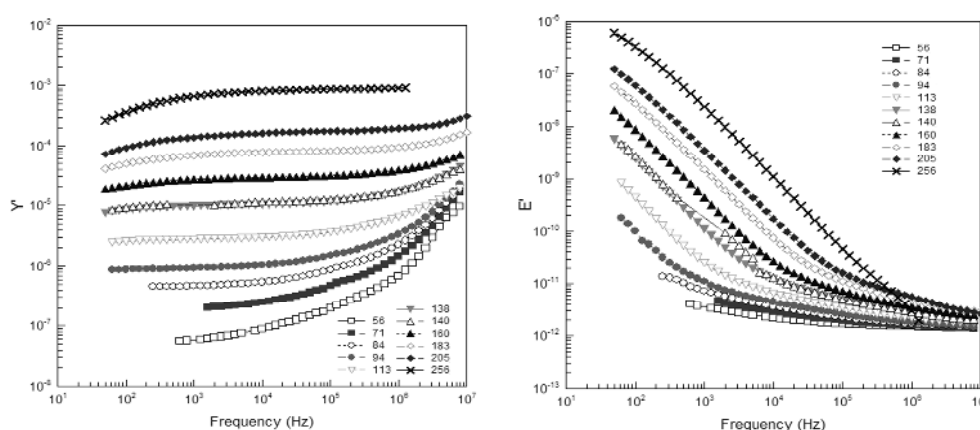


Figura 5.18.- Representaciones de los diagramas de conductividad frente a frecuencia (Y' vs f) y capacidad frente a frecuencia (E' vs f)

En la figura 5.19 se muestra la evolución de la parte imaginaria de la impedancia con la frecuencia (Z'' vs f), se observa un comportamiento parecido al de muestras previas, pero respecto a la representación del módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f), se

puede observar un segundo pico (en la temperatura $T = 71\text{ }^{\circ}\text{C}$) a altas frecuencias que indica que tiene una conducción por “bulk”. Esto significa que tiene un punto de inflexión donde la conductividad por medio “bulk” empieza a cobrar importancia. Por otro lado, en la siguiente temperatura mostrada ($T = 205\text{ }^{\circ}\text{C}$) se observa que no existe ese primer pico e implica que se tiene una conducción gobernada por “bulk”. Además la conducción por borde de grano se descarta porque los valores de la capacidad son del orden de los picofaradios.

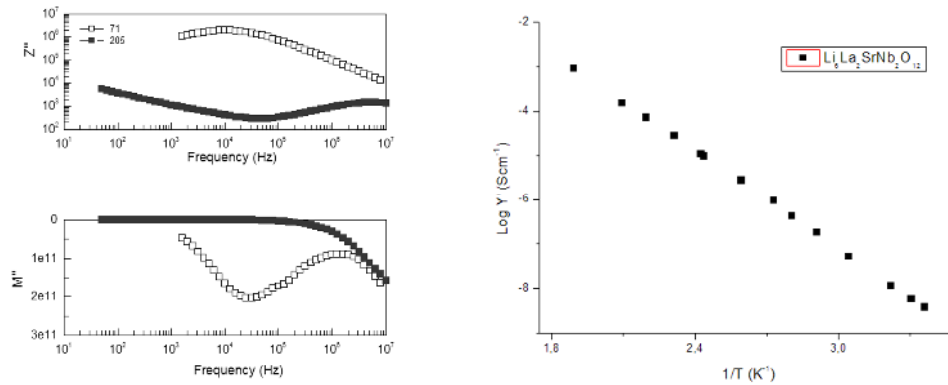


Figura 5.19.- Representaciones de los diagramas de impedancia imaginaria frente a la frecuencia (Z'' vs f), del módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) y del Log (Y') frente a $1000/T$

A partir de las gráficas de admitancia se obtuvieron los valores de conductividad dc. Estos se obtuvieron donde la admitancia es independiente de la frecuencia. Al representarlos en función del inverso de la temperatura, se observa un tramo lineal, que confirma la dependencia tipo Arrhenius con la temperatura. A partir de eso, se puede estimar la energía de activación de esta muestra, que alcanza el valor de $E_a = 0.743\text{ eV}$, que es menor que el compuesto anterior.

Por otra parte, este valor es más alto para seguir con la hipótesis de conducción gobernada por borde de grano y “bulk”, pero se ha de tener en cuenta que los valores de la capacidad son del orden de los picofaradios. Por ello no se puede afirmar ninguna hipótesis al 100%.

Sin embargo, se seguirá manteniendo la hipótesis de que la energía de activación decrece con la adición de litio, ya que la conducción gobernada por borde de grano va disminuyendo a medida que vamos adicionando litio.

Como aporte final, y basándose en el análisis SEM esta muestra presenta una composición monofásica lo que mejora las propiedades de conductividad.

- $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 1.5$)

En la figura 5.20 se muestran las representaciones de los diagramas de impedancia compleja, conductividad y capacidad frente a la frecuencia del compuesto con una cantidad de litio de $x = 1.5$.

El comportamiento de este compuesto es muy parecido a la muestra previa, los semicírculos de impedancia disminuyen con la temperatura. Por ello, se observa como la variación de unos treinta grados puede disminuir significativamente la impedancia y a consecuencia de ello puede incrementar la conductividad enormemente.

La conductividad o la admitancia no presentan tramos claros donde es independiente de la frecuencia, especialmente en la zona de baja temperatura. A alta temperatura (a partir de 185 °C) aparecen dos mesetas que corresponden a dos mecanismos de conducción.

A diferencia de muestras sin Sr o VPN porcentajes pequeños, el comportamiento es distinto, ya que los valores de la capacidad en la zona de alta frecuencia presenta valores próximos a los picofaradios lo que implica que debería estar asociado a “bulk”.

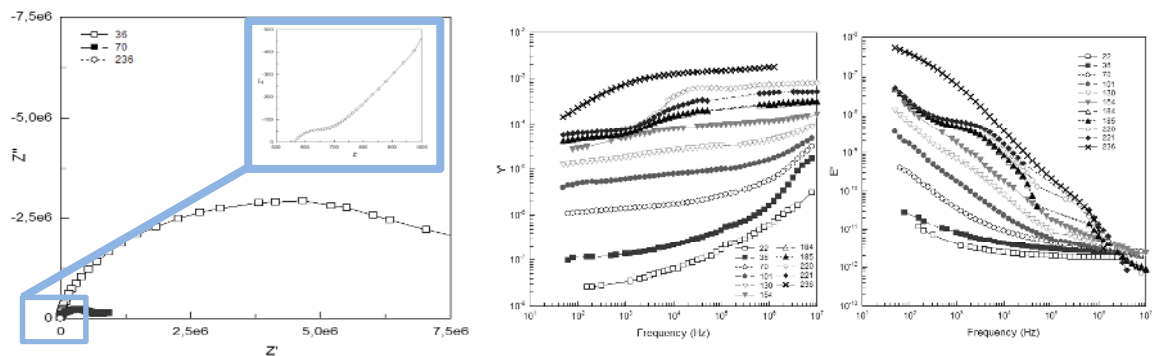


Figura 5.20.- Representaciones de los diagramas de impedancia compleja (Z'' vs Z'), conductividad frente a frecuencia (Y' vs f) y capacidad frente a frecuencia (E' vs f)

Se observa la falta de muchos puntos en las representaciones y es debido a que muchos de ellos han sido dispersados y han tenido que ser omitidos para ser analizados.

En la representación del módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f), en la figura 5.21, se observa el mismo pico que en el compuesto anterior. Y lo que es más, el pico de la representación de la parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f) se va achatando, lo que indica que la resistencia de “bulk” va tomando cada vez mayor importancia.

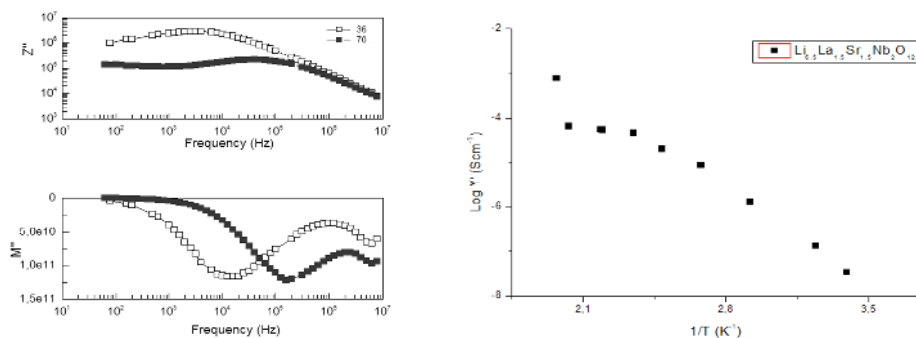


Figura 5.21.- Representaciones de los diagramas de impedancia imaginaria frente a la frecuencia (Z'' vs f), del módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) y del Log (Y') frente a $1000/T$

Y siguiendo con el análisis convencional se tiene una energía de activación con un valor de $E_a = 0.523$ eV que es muy inferior a las anteriores y es del mismo orden que el reportado en la literatura de esta familia de materiales^[37]. Esto puede ser debido a diferentes posibilidades ya que en este compuesto se empieza a tener otro tipo de conductividad que se acerca más a los valores de la literatura. La conductividad predominante está gobernada por “bulk” o interior de grano, pero con cierta participación de la conductividad gobernada por borde de grano a bajas frecuencias.

- $\text{Li}_7\text{LaSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 2$)

En la figura 5.22 se muestran las representaciones de los diagramas de impedancia compleja, conductividad y capacidad frente a la frecuencia del compuesto con una cantidad de litio de $x = 2$.

Los diagramas de Nyquist, a las temperaturas seleccionadas, presentan una gran similitud. En ellos se identifican dos semicírculos, asociados al borde de grano y “bulk”, así como un “spike” o impedancia Warburg asociado al bloqueo de los iones en el electrodo.

En las gráficas de la conductividad frente a la frecuencia (Y' vs f) de la figura 5.20, no se observa los plateaus bien definidos asociados a la conductividad dc. Por su parte, la variación de la parte real de la capacidad con la frecuencia tampoco muestra los plateaus característicos de cada contribución (borde de grano y “bulk”). A alta frecuencia los valores de la capacidad son del orden de picofaradios por lo que corresponde a una conductividad gobernada por “bulk”.

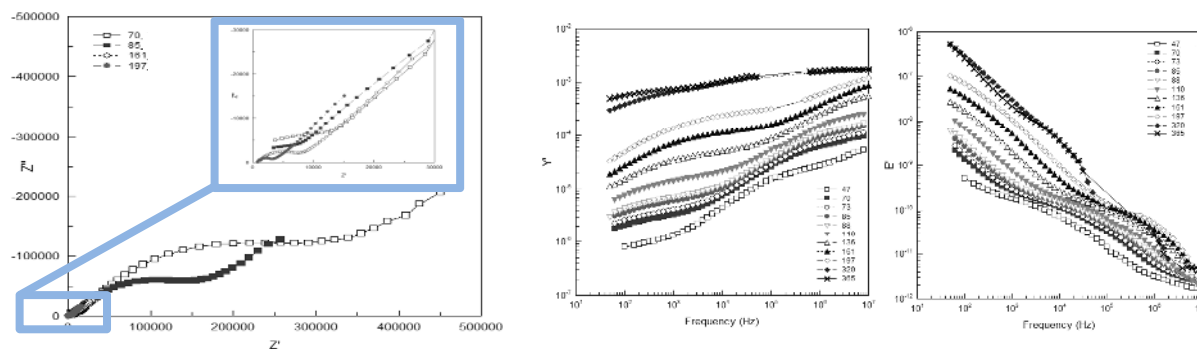


Figura 5.22.- Representaciones de los diagramas de impedancia compleja (Z'' vs Z'), conductividad frente a frecuencia (Y' vs f) y capacidad frente a frecuencia (E' vs f)

En este último compuesto se observa en la figura 5.23, que no hay un pico definido en la representación de la parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia (Z'' vs f), por lo que se deduce que la impedancia de borde de grano ha disminuido considerablemente.

También se puede intuir un pico en la representación del módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) creciente a muy altas frecuencia, donde la conductividad de “bulk” es la dominante.

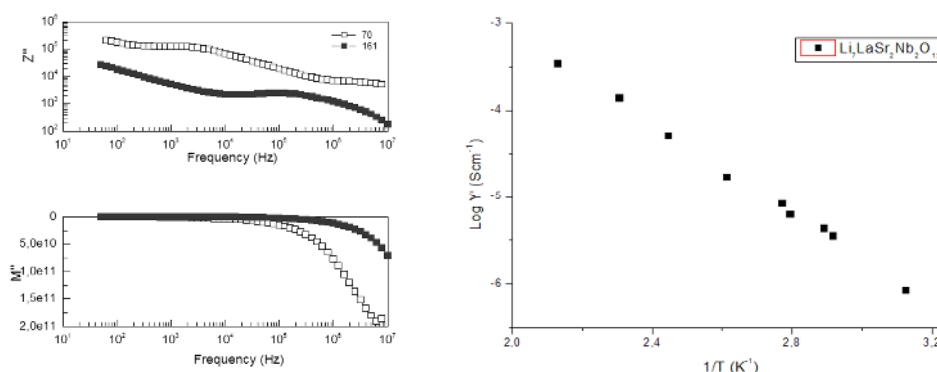


Figura 5.23.- Representaciones de los diagramas de impedancia imaginaria frente a la frecuencia (Z'' vs f), del módulo de la impedancia frente a la frecuencia (M'' vs f) y del Log (Y) frente a $1000/T$

Basándose en el análisis anterior se puede predecir que la energía de activación será mucho menor que el resto de compuestos. Tras obtener los datos de la gráfica de la conductividad frente a la frecuencia (Y' vs f), y representar la gráfica correspondiente, se obtiene el resultado de una energía de activación $E_a = 0.365$ eV. Con un valor tan bajo de energía se entiende que la conductividad de este compuesto está gobernada completamente por “bulk”. Este valor es bastante bajo por lo que si se comparase con las otras muestras se entiende que esta cerámica está bastante mejor fabricada para la característica de la conductividad iónica.

Comparación de energías de activación

Para completar el análisis, se han recogido todas las energías de activación de las cinco muestras anteriores, y se han representado juntos para observar la evolución de la energía de activación de esta serie, en función de la cantidad de litio añadida.

En la figura 5.24, se observa cómo la energía de activación tiene una ligera pendiente negativa que indica que a medida que se va incrementando la cantidad de litio, la energía de activación disminuye, esto implica la necesidad de una temperatura menor para poder activar el compuesto. Esto sucede, como se ha explicado a lo largo de este capítulo, porque la conductividad gobernada por “bulk” va siendo cada vez más importante en esta propiedad con lo que se reduce la conductividad gobernada por borde de grano, y a su vez la energía de activación.

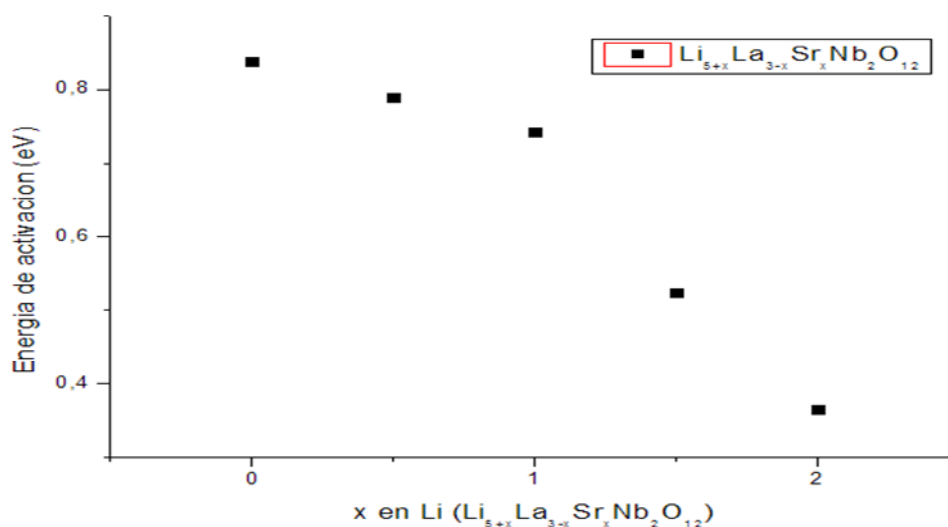


Figura 5.24.- Representación de los valores de las energías de activación de los compuestos frente a la cantidad de litio añadida

Por ello, se puede establecer que a una cantidad de $x < 1$, se tiene una conducción gobernada por borde de grano, pero que a $x > 1$, cuya energía de activación es menor que la reportada en la literatura (38), se presenta una conducción gobernada por “bulk”.

Esto determinará la capacidad de usar un compuesto u otro para una determinada aplicación. Siempre y cuando la cantidad máxima permitida, siendo esta de $x = 2$, no sea superada, ya que es el límite de solubilidad del compuesto y que, si se sobrepasara, se correría el riesgo de tener fases secundarias con precipitados de otras fases. En consecuencia, no se obtendría una fase monofásica con las características deseadas. Asimismo se debe tener en cuenta la temperatura de uso a la que el compuesto está sometido.

Como conclusión general y resumen del capítulo, se observa que para $x < 1$ se presenta, principalmente, una conducción por borde de grano, con una conductividad difícil de calcular. Mientras que para $x > 1$, la conductividad total a temperatura ambiente es del orden de 10^{-7} Scm^{-1} para $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, sin embargo para $\text{Li}_7\text{LaSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ se obtuvo una conductividad de 10^{-6} Scm^{-1} , que son valores del mismo orden que los reportados (40) para materiales con estructura tipo granate, en las que la conducción principal es gobernada por “bulk” o interior de grano

Asimismo se ha podido deducir que la energía de activación disminuye a medida que se añade Sr y Li, por lo que se necesitan temperaturas más bajas para activar las muestras.

6 CONCLUSIONES

Del estudio realizado se obtienen las siguientes conclusiones de la síntesis y de la caracterización estructural:

- Se ha conseguido sintetizar con éxito por el método cerámico los materiales con una composición de $\text{Li}_{5+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ con $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ y 2 .
- Se ha determinado el límite de solubilidad de la serie en $x = 2$. Para valores de $x > 2$ se obtienen fases secundarias y se aprecia una estructura totalmente diferente.
- Los compuestos materiales de composición $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ adoptan una simetría cúbica con grupo espacial $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, mientras que el compuesto $x = 2$ presenta una simetría tetragonal con grupo espacial $\text{I4}_1/\text{acd}$.
- Los parámetros de red aumentan según se incrementa el contenido de estroncio, ya que el radio de Sr^{2+} es mayor que el del La^{3+} .
 - El sistema aumentó ligeramente en volumen, ya que se produce una reducción en los octaedros formados por niobio para ceder el espacio a los bisfenoides de estroncio/lantano, siendo insuficiente para mantener el volumen inalterado.
 - Al sustituir el La^{3+} por el $\text{Sr}^{2+} + \text{Li}^{+}$ disminuye el número de vacantes. Asimismo el posicionamiento de los litios en tetraedros y octaedros parcialmente ocupado facilita el movimiento.
- Por microscopía electrónica de barrido (SEM) y combinando los resultados con el refinamiento de Rietveld se confirma la existencia de una fase única en todas las muestras.
- Los microanálisis realizados mediante EDS muestra una estequiometría muy próxima a la teórica.
- La sustitución de Sr y Li mejora la sinterabilidad del compuesto.

Y respecto a la caracterización eléctrica:

- En las muestras con $x > 1$, se observa una conducción principalmente gobernada por "bulk". Mientras que para $x < 1$ está gobernada por borde de grano. De hecho, para x altas se observa como la capacidad alcanza la magnitud de picofaradios, claro indicar de este tipo de conducción.
- La conductividad "bulk" o intragrano en muestras con $x < 1$, es difícil de calcular ya que se tiene principalmente una conductividad gobernada por borde de grano. Respecto a las muestras con $x > 1$, poseen una conductividad total a temperatura ambiente del orden de 10^{-7} Scm^{-1} para $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, mientras que para

$\text{Li}_7\text{LaSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ se obtuvo una conductividad de 10^{-6} Scm^{-1} , que son valores del mismo orden que los reportados para materiales con estructura tipo granate.

- El estudio mostró que al sustituir el lantano por estroncio aumenta la conductividad y decrece la energía de activación. Las cuales son, entorno, a 0.839 eV para $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$; 0.789 eV, $\text{Li}_{5.5}\text{La}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$; 0.743 eV, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$; 0.523 eV, $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ y 0.365 eV para $\text{Li}_7\text{LaSr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$.

7 BIBLIOGRAFÍA

1. Energía y cambio climático. *Almacenamiento Eléctrico*. [En línea] http://www.energiaycambioclimatico.com/export/sites/foro/resources/pdf/programa_investigacion/investigacion/110111_SET_TE_12_almacenamiento_electrico.pdf. Mayo 2013.
2. Leucona Neumann, A. Energía hidroeléctrica y oceánica, centrales. s.l. : UC3M, 2013.
3. Wikipedia. [En línea] http://en.wikipedia.org/wiki/Rechargeable_battery. Mayo 2013.
4. Broadhead, John. *Sodium-sulfur batteries*. US4054728 A 1977.
5. U.S. Department of energy. Energy Storage Program. [En línea] <http://www.energy.gov/sites/prod/files/VRB.pdf>. Mayo 2013.
6. Wikipedia. [En línea] http://es.wikipedia.org/wiki/Bater%C3%ADa_de_n%C3%ADquel_e_hidruro_met%C3%Alico. Mayo 2013.
7. Wikipedia. [En línea] http://es.wikipedia.org/wiki/Bater%C3%ADa_de_n%C3%ADquel_e_hidruro_met%C3%Alico. Mayo 2013.
8. Wikipedia. [En línea] http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_cobalt_oxide. Mayo 2013.
9. Huanosta Tera, A. *Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y técnica de análisis*. Instituto de investigaciones en Materiales Universidad Nacional Autónoma de México : s.n., 1992.
10. Várez, A. Apuntes de conductores iónicos (Granates de Li). s.l. : UC3M, 2011.
11. Cussen, E. *J. Mater. Chem.* 2010.
12. Várez, A. Apuntes de Cerámicas y vidrios (Conformado). s.l. : UC3M, 2011.
13. Torralba, J.M. Apuntes de Tecnología de Polvos (Conformado). s.l. : UC3M, 2011.
14. —. Apuntes de Tecnología de Polvos (Sinterización). s.l. : UC3M, 2011.
15. González, F.J. Apuntes de Caracterización de Materiales. Difracción de Rayos X. s.l. : UC3M, 2013.
16. Pindado, M.P. *Síntesis y caracterización de nuevos conductores iónicos de litio para su aplicación en baterías de estado sólido*. s.l. : UC3M, 2000.
17. Redondo, M. y González, F.J. Apuntes de Caracterización de Materiales. Práctica 4, Difracción de Rayos X. s.l. : UC3M, 2013.
18. Young, R.A. The Rietveld Method. International Union of Crystallography. s.l. : Oxford Science Publications, 1996.
19. Ramón, M.L. Introducción al Método Rietveld. s.l. : Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
20. Esteve, V. El Metodo Rietveld. s.l. : Universidad Jaume I. Servicio de comunicación y publicaciones, 2006.

21. Petrick Casagrande, S. y Castillo Blanco, R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. s.l. : Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, 2010.
22. González, F.J. Apuntes de Caracterización de Materiales. Microscopía electrónica de barrido. s.l. : UC3M, 2013.
23. González, F.J. y Redondo, M. Apuntes de Caracterización de Materiales. Práctica 2, Microscopía electrónica de barrido. s.l. : UC3M, 2013.
24. Seiler, H. Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *J. Appl. Phys.* 1983, págs. 54, R1.
25. Department of Mechanical Engineering. Scanning electron microscopy. s.l. : Tecnológico de Monterrey.
26. Martínez, A. Microanálisis por dispersión de energías de rayos X (XEDS). . s.l. : Universidad de Málaga, 2010.
27. Várez, A. Apuntes de Cerámicas y vidrios. (Conformado de cerámicas. s.l. : UC3M, 2011.
28. —. Apuntes de Cerámicas y vidrios. Materiales Conductores Iónicos. s.l. : UC3M, 2011.
29. —. Apuntes de Conductores iónicos. Conceptos básicos de conductividad. s.l. : UC3M, 2011.
30. —. Apuntes de Conductores iónicos. Activación térmica de la conductividad. s.l. : UC3M, 2011.
31. —. Conductores iónicos de Litio basados en superconductores de alta temperatura. s.l. : Universidad Complutense de Madrid, 1993.
32. West, A. R., Irvine, J. T.S. y C. Sinclair, D.. *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*. Weinheim : Advanced Materials, 1990.
33. Shannon, R.D. y Prewitt, C.T. *Acta Cryst.* B25, 925-945. 1969.
34. Percival, J. y Slater, P.R. *Solid State Communications*, 142, 355-357. 2007.
35. al., Awaka et. *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2046-2052. 2009.
36. Fullprof. *J. Physica B*, 12, 55-69. 1993.
37. Murugan, R., y otros, y otros. *Materials Science and Engineering B*, 143, 14-20. 2007.
38. Wang, W.G., y otros, y otros. Internal friction study on the lithium ion diffusion of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Ta, Nb) ionic conductors, 1760–1764. *Solid State Sciences*. 2011.
39. ammrif (Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility). ammrif (Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility). *Generating an image*. [En línea] <http://www.ammrif.org.au/myscope/sem/practice/principles/imagegeneration.php>. Mayo 2013.
40. Narayanan, S. y Thangadurai, V. *Journal of Power Sources*, 196, 8085–8090. 2011.